



# Le complexe cénozoïque alcalin d'Ambohimirahavavy à Madagascar : origine, évolution et minéralisations en métaux rares

Guillaume Estrade

## ► To cite this version:

Guillaume Estrade. Le complexe cénozoïque alcalin d'Ambohimirahavavy à Madagascar : origine, évolution et minéralisations en métaux rares. Sciences de la Terre. Université Toulouse III Paul Sabatier, 2014. Français. NNT : . tel-01153159

**HAL Id: tel-01153159**

**<https://theses.hal.science/tel-01153159>**

Submitted on 19 May 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

---

---

Présentée et soutenue le *14 novembre 2014* par :

**GUILLAUME ESTRADE**

**Le complexe cénozoïque alcalin d'Ambohimirahavavy à Madagascar:  
origine, évolution et minéralisations en métaux rares**

---

---

### JURY

M. MICHEL GRÉGOIRE  
M. MICHEL CATHELINÉAU  
M<sup>ME</sup> KATHRYN GOODENOUGH  
M. THIERRY AUGÉ  
M. DIDIER BÉZIAT  
M. STEFANO SALVI

Professeur d'Université  
Directeur de Recherche  
Géologue au BGS  
Géologue au BRGM  
Professeur d'Université  
Chargé de Recherche

Président du Jury  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Directeur de thèse  
Co-directeur de thèse

---

### École doctorale et spécialité :

*SDU2E : Sciences de la Terre et des Planètes Solides*

### Unité de Recherche :

*Géosciences Environnement Toulouse (UMR 5563)*

### Directeur(s) de Thèse :

*M. Didier Béziat et M. Stefano Salvi*

### Rapporteurs :

*M. Michel Cathelineau et M<sup>me</sup> Kathryn Goodenough*



## Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier M. Michel Cathelineau et M<sup>me</sup> Kathryn Goodenough d'avoir accepté de relire ce manuscrit et d'en être rapporteurs. La version finale de ce manuscrit a bénéficié de leurs commentaires et précieux conseils et en ont grandement amélioré le contenu. Je remercie également M. Thierry Augé d'avoir participé à mon jury de thèse et plus particulièrement M. Michel Grégoire qui en a accepté le rôle de président.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements et ma profonde gratitude envers mes deux directeurs de thèse, M. Didier Béziat et M. Stefano Salvi pour m'avoir offert l'opportunité de réaliser ce travail. J'aimerais leur dire à quel point j'ai apprécié leur disponibilité, leur écoute, leur patience et leurs encouragements tout au long de mon cheminement à travers le monde de la recherche. Grâce à la complémentarité de leurs compétences, j'ai pu aussi bien améliorer mes connaissances dans l'art d'identifier les minéraux au microscope optique que dans celui d'élucider la nature des fluides et solides présents dans les inclusions fluides micrométriques. Les mots me manquent pour exprimer à quel point je leur suis reconnaissant. Je suis certain que cette collaboration sera aussi fructueuse dans le futur qu'elle ne l'a été au cours de ces 4 années.

J'adresse tous mes remerciements à la compagnie Tantalus Rare Earth pour son soutien logistique et financier qui m'ont permis de réaliser les différentes missions de terrain à Madagascar. Je tiens particulièrement à remercier M. Wolfgang Hampel pour son accueil et son aide lors de mes missions de terrain et pour son entière coopération durant ces années de thèse. Je remercie également l'équipe des géologues malgaches, Mickael, Rosa, Lanto, Mapital, Presley et tous ceux avec qui j'ai partagé les bons et les mauvais moments sur le terrain. Je n'oublie pas de remercier Tsitoo qui a débroussaillé la géologie du complexe d'Ambohimirahavavy quelques années avant moi. Ces travaux de thèse et ses échantillons m'ont été d'une grande aide dans les zones que je n'ai pas eu le temps d'explorer.

Je remercie l'ensemble des personnes du laboratoire GET qui m'ont, de près ou de loin, aidé dans le travail de préparation ou dans la réalisation des nombreuses analyses présentées dans ce manuscrit. Je tiens à remercier en particulier l'équipe de l'atelier roche (Fabienne, Ludo et Jef) pour leur travail de grande qualité lors de la préparation des centaines de lames minces polies nécessaires à mon étude. Je remercie l'équipe MEB/microsonde (Thierry, Sophie et Philippe) pour leur aide et leur patience lors des longues journées passées à analyser mes minéraux exotiques. Je remercie l'équipe de la salle blanche (Manu et Jonathan) ainsi que M. Martin Roddaz et M. Mathieu Benoit



---

pour leur assistance et leurs conseils lors de la préparation des échantillons pour les analyses isotopiques.

Je souhaite également remercier toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser des analyses dans les autres laboratoires que j'ai visité au cours de ma thèse. Je remercie en particulier M. Olivier Bruguier qui m'a guidé lors des analyses LA-ICP-MS à l'université de Montpellier II, M. Marc Poujol qui a réalisé les datations U/Pb sur zircons à l'université de Rennes, M<sup>me</sup> Marie-Camille Caumon pour son aide lors des analyses par spectroscopie Raman à l'université de Nancy et M. Gaston Giuliani pour les analyses isotopiques de l'oxygène et pour les discussions toujours enrichissantes sur les grenats et autres minéraux exotiques de la région d'Ampasindava.

Il y a aussi des personnes qui ont œuvré à la réalisation de ce travail avant même qu'il ne commence. Je pense à ceux qui m'ont donné goût à la géologie et m'ont initié à la minéralogie, en particulier M. Bernard Roddaz. Il y a ceux qui sont devenus des amis, et qui m'ont aidé et soutenu tout au long de la thèse, en particulier M. Bertrand Fasentieux.

Il est temps de dire merci à tous les amis et collègues du laboratoire avec qui on a partagé tous les moments, bons et moins bons, de la thèse. Merci à la troupe du bureau G016 : à Jean-Louis et ses jeux de mots improbables, à Angela et sa bonne humeur permanente (?) et à Mélanie et sa motivation contagieuse. Merci aux algéciens qui ont su malgré le froid résister à la rigueur des hivers dans la bonne humeur : Floflo (qui nous a quitté trop tôt), Jérémy (compagnon de course redoutable), Greg (qui nous a lâchement abandonné pour un bureau plus confortable du labo), Nico, Lulu, et Caro. Merci aux volleyeurs de tous les temps : Adrien (des pompes!), Alex, Pompom, Arnaud, Vincent, Romain, Sylvain B., Sylvain P., Jean et Christophe. Merci à tous ceux qui ont partagé, dans les couloirs du GET et la cafet du PAE, l'enthousiasme exagéré et les moments de doutes inhérents au travail de thèse : Cécile, Claire, Damien, Laëtitia, Chi, Jing, Ha, Muss et les derniers arrivés déjà anciens.

Merci à mes amis, qui étaient là avant que je n'embarque pour cette aventure : Jérémy, compagnon de cordée, toujours motivé pour une excursion en Ariège, pour oublier, le temps d'une voie que l'on a une thèse à écrire ; Pierrot, artiste dessinateur attitré des rapports de géologie de licence et skieur de peuf avec Jojo dans les hors-pistes de Piau-Engaly ; Thomas, fêtard parmi les fêtards ; Arnaud, coéquipier de Toulouse plage et de Ramonville volley-ball ; Willy, grimpeur confirmé ; Mélissa, grimpeuse retraitée ; Eve, toujours motivée pour aller boire un verre.

Enfin, je remercie ma famille, mes parents, Aurélie et Cédric pour leurs encouragements durant ces années. Vous m'avez toujours soutenu, quelque soit mes choix, et pour cela je ne vous remercierai jamais assez. Merci à Christine et Bernard, pour tout le travail que vous avez abattu pour que mon pot de thèse se passe dans les meilleures conditions. Je suis certain que tous en garderont un excellent souvenir et pour longtemps.

Et merci à toi, Amandine, pour ce tu m'as apporté, pour ton soutien et

---

pour m'avoir supporté malgré mes changements d'humeurs incessants. Depuis toujours, tu luttas contre ce manque de confiance en moi qui pour cette fois, je le crois, a été vaincu.



## Résumé

Ce travail a pour objectif l'étude de la géologie du complexe annulaire alcalin d'Ambohimirahavavy, au nord-ouest de Madagascar, en mettant l'accent sur la compréhension des phénomènes à l'origine de la formation des minéralisations à métaux rares (Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U et terres rares). Le complexe, mis en place à la limite oligo-miocène, serait issu de la différenciation magmatique d'un magma parent d'origine mantellique. En fin d'évolution, des phénomènes de contamination crustale expliqueraient l'association des séries magmatiques sous- et sursaturées en silice dans le complexe. Les termes les plus différenciés de ces deux séries évolueraient vers des compositions hyperalcalines dans des conditions de fugacité en oxygène opposées.

La minéralisation à métaux rares est essentiellement associée aux roches des faciès sursaturés, à savoir, des filons de granite et de pegmatite hyperalcalins. Deux types essentiels de minéralisation ont été reconnus, une miaskitique caractérisée par la présence de plusieurs types de zircon et une agpaïtique riche en eudialyte. La formation de ces minéralisations serait liée à la fois à des processus magmatiques et hydrothermaux. Les granites et les pegmatites riches en métaux rares se formeraient à partir de magmas hyperalcalins enrichis à l'extrême en éléments fluants (F, Cl) ; la minéralisation est alors représentée par un zirconsilicate riche en métaux rares, l'eudialyte. Les fluants vont diminuer considérablement la température du solidus et augmenter la solubilité de l'eau dans le magma. En fin de cristallisation, on pourra avoir des phénomènes de démixtions de fluides orthomagmatiques riches en Na, Si, F et Cl à l'origine des pseudomorphoses de l'eudialyte en zircon et des néoformations de minéraux à métaux rares. Des datations U-Pb sont en accord avec la formation de ces zircons à partir d'un fluide, donnant des âges autour de 21 Ma, soit 3 Ma plus jeunes que la mise en place des syénites à néphéline, datées également par la méthode U-Pb sur zircon. Cette étude montre également que la composition de l'encaissant peut jouer un rôle essentiel en forçant la précipitation des minéraux à métaux rares dans des formations de type skarn, dans laquelle interviennent aussi des fluides météoriques.

Ce travail met en évidence la complexité des processus d'enrichissement et de fractionnement des métaux rares depuis le magma parent d'origine mantellique aux faciès évolués pegmatitiques conduisant à la diversité des minéralisations rencontrées dans ces roches hyperalcalines. Enfin, cette étude propose également une nouvelle cible potentielle de minéralisation en relation avec les faciès sous-saturés.



## Abstract

This thesis focuses on the Oligo-Miocene Ambohimirahavavy alkaline complex, in Northwestern Madagascar. Its objective is to investigate the formation of this complex, in particular, to understand the formation of the associated rare-metal mineralization (Zr, Nb, Ta, Th, U and the rare earth elements). It will be shown that the complex formed through magmatic differentiation of mantle-derived magmas that, upon ascent, evolved to  $\text{SiO}_2$  undersaturated and  $\text{SiO}_2$  oversaturated varieties by crustal contamination. Finally, a strongly peralkaline composition evolved from the most differentiated magma, at oxygen fugacity conditions opposite from those recorded for the less differentiated units.

The rare-metal mineralization is mainly associated with the oversaturated rocks, i.e., the peralkaline granites and pegmatite dykes. Two main types of mineralization could be identified, one, miaskitic, characterized by several generations of zircon, and one, agpaitic, consisting mainly of eudialyte. Both types of mineralization formed from a combination of magmatic and hydrothermal processes. An early enrichment stage took place by primary magmatic processes, mainly due to extreme differentiation which led to the formation of volatile-rich peralkaline granitic melts. The rare metals deposited during this stage were remobilized and redistributed during hydrothermal alteration caused by orthomagmatic fluids. These exsolved during the final stages of crystallization, caused extensive pseudomorphism of primary rare-metals bearing minerals and redistributed the rare metals within the intrusives as well as in the host rock, mostly in the form of skarn-like mineralization, which partly involved also meteoric fluids. U-Pb dating of secondary zircons shows ages 3 Ma younger than those obtained by the same method on the syenites, confirming the hydrothermal origin of the zircons.

This study highlights the complex processes involved in the formation of peralkaline granites and pegmatites and the diversity of mineralization types associated with these rocks. The proposed model can be used as an exploration tool and can help determining potential drilling targets in the undersaturated units of the complex.



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>I</b>
<b>Résumé</b>	<b>V</b>
<b>Abstract</b>	<b>VII</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>I. Généralités sur les minéralisations en métaux rares</b>	<b>5</b>
<b>1. Les éléments à fort effet de champ</b>	<b>7</b>
1.1. Caractéristiques géochimiques des éléments à fort effet de champ et des éléments de terres rares . . . . .	7
1.2. Des éléments stratégiques . . . . .	8
1.3. Métallogénie des terres rares, Zr, Hf, Nb et Ta . . . . .	13
<b>2. Complexes alcalins minéralisés en métaux rares dans le monde</b>	<b>19</b>
2.1. Ilímaussaq . . . . .	19
2.2. Khibina Lovozero . . . . .	20
2.3. Strange Lake . . . . .	21
2.4. Thor Lake . . . . .	22
2.5. Khan Bogd . . . . .	22
2.6. Tamazeght . . . . .	23
2.7. Brandberg . . . . .	23
<b>3. Origine des minéralisations en métaux rares associées aux complexes alcalins</b>	<b>25</b>
3.1. Les minéralisations d'origine magmatique . . . . .	26
3.2. Les minéralisations d'origine hydrothermale . . . . .	29



<b>II. Le magmatisme alcalin à Madagascar : l'exemple du complexe d'Ambohimirahavavy</b>	<b>31</b>
<b>4. Le magmatisme alcalin cénozoïque au nord de Madagascar</b>	<b>33</b>
4.1. Généralités sur le magmatisme alcalin . . . . .	33
4.2. Le magmatisme alcalin de Madagascar . . . . .	36
<b>5. Évolution magmatique du complexe d'Ambohimirahavavy</b>	<b>55</b>
Publié dans le journal Lithos : Unusual evolution of silica-under- and -oversaturated alkaline rocks in the Cenozoic Ambohimirahavavy Complex (Madagascar) : Mineralogical and geochemical evidence . . . . .	55
<b>6. Fractionnement des éléments rares dans les magmas alcalins évolués</b>	<b>81</b>
6.1. Éléments en trace dans les clinopyroxènes . . . . .	85
6.2. Éléments en trace dans les amphiboles . . . . .	86
6.3. Comparaison avec les complexes alcalins de la province du Gardar . . . . .	87
6.4. Évolution des éléments en trace dans les minéraux mafiques des roches plutoniques alcalines évoluées d'Ambohimirahavavy . . . . .	91
<b>III. Les minéralisations à métaux rares du complexe d'Ambohimirahavavy</b>	<b>97</b>
<b>7. Les minéralisations en TR et HFSE des filons de granite hyperalcalin et de pegmatite</b>	<b>99</b>
Publié dans le Journal of African Earth Sciences : REE and HFSE mineralization in peralkaline granites of the Ambohimirahavavy alkaline complex, Ampasindava peninsula, Madagascar . . . . .	99
<b>8. Les minéralisations en TR et HFSE de type skarn</b>	<b>117</b>
Soumis au journal Economic Geology : The origin of skarn-hosted rare-metal mineralization in the Ambohimirahavavy alkaline complex, Madagascar. . .	117
<b>9. Zircons des granites et des pegmatites</b>	<b>173</b>
9.1. zircons de type-I . . . . .	174
9.2. zircons de type-II . . . . .	177
9.3. zircons de type-III . . . . .	184
9.4. Origine des différents types de zircon : magmatique ou hydrothermale ? . . .	190
<b>10. Eudialyte et minéraux riches en HFSE</b>	<b>201</b>
10.1. Textures des eudialytes . . . . .	202
10.2. Chimie des eudialytes . . . . .	204
10.3. Autres minéraux riches en métaux rares du granite agpaïtique, ægyrine et amphibole . . . . .	206

10.4. Variations de composition en éléments majeurs et mineurs des eudialytes . .	212
<b>11. Évolution tardi-magmatique : remobilisation des minéralisations</b>	<b>215</b>
11.1. Altération et pseudomorphose . . . . .	215
11.2. Étude des inclusions fluides . . . . .	221
<b>12. Datations U-Pb des différents types de minéralisations</b>	<b>229</b>
12.1. Datations sur zircon . . . . .	230
12.2. Datations sur eudialyte et nacareniobsite-(Ce) . . . . .	231
 <b>IV. Synthèse et discussion générale : de l'origine du complexe alcalin d'Ambohimirahavavy à la mise en place des minérali- sations en métaux rares</b>	 <b>235</b>
<b>13. Stade précoce</b>	<b>237</b>
13.1. Contrôle du magmatisme et nature de la source . . . . .	237
13.2. Mélanges de magma et évolution précoce . . . . .	238
13.3. Association des faciès sous- et sursaturés . . . . .	239
<b>14. Stade évolué</b>	<b>241</b>
14.1. Évolution des roches sous-saturées en silice . . . . .	241
14.2. Évolution des roches sursaturées en silice . . . . .	242
<b>15. Rôle et nature des fluides hydrothermaux</b>	<b>247</b>
15.1. Rôle de l'encaissant, le cas particulier du skarn . . . . .	248
 <b>Conclusions et prospectives</b>	 <b>251</b>
 <b>Références bibliographiques</b>	 <b>253</b>
 <b>Annexes</b>	 <b>261</b>
<b>A. Liste des minéraux à métaux rares cités dans le manuscrit</b>	<b>261</b>
<b>B. Glossaire des noms de roches peu communs utilisés dans le manuscrit</b>	<b>263</b>
<b>C. Données complémentaires de l'article de la section 5 publié dans le journal Lithos</b>	<b>265</b>

<b>D. Données d'éléments en trace des amphiboles, clinopyroxènes, zircons et eudialytes</b>	<b>285</b>
---	------------

# Liste des tableaux

4.1.	Datations publiées sur la région du massif d'Ambre . . . . .	42
4.2.	Datations publiées sur les roches volcaniques de l'île de Nosy Be . . . . .	47
6.1.	Composition minéralogique des échantillons utilisés pour l'analyse ICP-MS des clinopyroxènes et des amphiboles . . . . .	83
6.2.	Composition en éléments majeurs des clinopyroxènes et amphiboles des roches plutoniques sursaturées . . . . .	84
6.3.	Principaux paramètres des profils de TR des ægyrines des différents complexes	89
6.4.	Principaux paramètres des profils de TR des amphiboles des différents complexes	91
9.1.	Analyses microsonde des zircons de type-I . . . . .	175
9.2.	Analyses microsonde des zircons de type-II et de type-III . . . . .	176
10.1.	Composition en éléments majeurs des eudialytes et des minéraux d'altération des eudialytes du complexe d'Ambohimirahavavy . . . . .	205
10.2.	Composition en éléments majeurs de la nacareniobsite-(Ce) et du silicate de Th-Ca-K . . . . .	210
10.3.	Composition en éléments majeurs de l'ægyrine et de l'amphibole du granite agpaïtique . . . . .	211



# Table des figures

1.1.	Diagramme du rayon ionique en fonction de la charge pour les éléments en trace communs de la géologie . . . . .	9
1.2.	Indice de risque d'approvisionnement d'élément d'importance économique pour le Royaume-Uni . . . . .	10
1.3.	Liste des 20 matières premières critiques définies par la commission européenne	12
1.4.	Provenance des 20 matières critiques définies par la commission européenne en 2014 . . . . .	12
1.5.	Localisation des principaux gisements de terres rares exploités dans le monde et des gîtes ou indices décrits dans ce manuscrit . . . . .	17
2.1.	Carte géologique schématique de la province du Gardar . . . . .	20
2.2.	Carte géologique schématique de la province du Damaraland . . . . .	24
3.1.	Classification des pegmatites d'après ČERNÝ et ERCIT (2005) . . . . .	28
4.1.	Carte du rift est-africain montrant les branches Ouest, Est (Gregory) et Éthiopien du rift . . . . .	34
4.2.	Carte de l'ouest de l'Afrique Centrale montrant la répartition des roches volcaniques de la « ligne chaude du Cameroun », d'après FITTON (1987) modifiée par GILL (2010) . . . . .	35
4.3.	Carte géologique schématique montrant les grands domaines géologiques de Madagascar (TUCKER et al., 2012) . . . . .	38
4.4.	Carte géologique schématique montrant la répartition des roches ignées crétacées et cénozoïques, tirée et modifiée du rapport du BGS-USGS-GLW (2008) . . . . .	39
4.5.	Carte géologique schématique de la province alcaline nord de Madagascar .	41
4.6.	Carte géologique de la région Nord de Madagascar . . . . .	43
4.7.	Roches volcaniques du nord de Madagascar dans le diagramme TAS . . . .	45
4.8.	Teneur en Na en fonction de K (proportion moléculaire) dans les roches volcaniques du nord de Madagascar . . . . .	46
4.9.	Carte géologique schématique de l'île de Nosy Be, (ROCCO et al., 2013) . .	47
4.10.	Carte géologique schématique du volcanisme cénozoïque dans le secteur du massif de Maromokotra . . . . .	49
4.11.	Carte géologique schématique du volcanisme cénozoïque dans le secteur d'Ampasindava . . . . .	51

6.1.	Profils des TR et diagrammes multi-éléments des clinopyroxènes des granites et syénites à néphéline . . . . .	86
6.2.	Profils des TR et diagrammes multi-éléments des amphiboles des granites . . . . .	88
6.3.	Comparaison des profils des TR et diagrammes multi-éléments des aëgyrines des granites et des syénites à néphéline . . . . .	90
6.4.	Comparaison des profils des TR et diagrammes multi-éléments des amphiboles des granites . . . . .	92
9.1.	Photomicrographie lame mince et images en électrons rétrodiffusés de zircons de type-I . . . . .	178
9.2.	Compositions en éléments majeurs et mineurs des différents types de zircon . . . . .	179
9.3.	Images scannées et photomicrographies lame mince de pegmatites à zircons de type-II . . . . .	180
9.4.	Images en électrons rétrodiffusés de zircons de type-II . . . . .	181
9.5.	Profils des TR et diagrammes multi-éléments des zircons de type-II . . . . .	183
9.6.	Images en électrons rétrodiffusés de zircons de type-III-A . . . . .	185
9.7.	Images en électrons rétrodiffusés de zircons de type-III-B . . . . .	187
9.8.	Images en électrons rétrodiffusés de zircons de type-III-B . . . . .	188
9.9.	Profils des TR et diagrammes multi-éléments des zircons de type-III . . . . .	189
9.10.	Images en électrons rétrodiffusés de zircons de type-III-C . . . . .	191
9.11.	Images en électrons rétrodiffusés de zircons de type-III-C et III-A . . . . .	192
9.12.	Diagramme de corrélation dans les zircons de type-I . . . . .	193
9.13.	Comparaison des compositions des zircons magmatiques et hydrothermaux de la littérature (HOSKIN, 2005 ; PETTKE et al., 2005 ; YANG et al., 2014) avec les zircons d'Ambohimirahavavy . . . . .	197
9.14.	Comparaison des dendrites de pyridinate et des zircons dendritiques de type-III . . . . .	199
10.1.	Images en électrons rétrodiffusés d'eudialyte automorphe dans le granite agpaïtique et d'eudialyte interstitielle dans la pegmatite . . . . .	203
10.2.	Images en électrons rétrodiffusés de l'eudialyte de la syénite à néphéline de type-II . . . . .	204
10.3.	Profils des TR et diagrammes multi-éléments des minéraux riches en HFSE (eudialyte, nacareniobsite-(Ce) et silicate de Th-Ca-K) du granite agpaïtique . . . . .	206
10.4.	Images en électrons rétrodiffusés et photomicrographie lame mince dans le granite agpaïtique montrant des cristaux de nacareniobsite-(Ce) et de silicate de Th-Ca-K . . . . .	209
10.5.	Diagramme de corrélation d'éléments majeurs et mineurs dans les eudialytes du complexe d'Ambohimirahavavy . . . . .	213
11.1.	Images en électrons rétrodiffusés d'eudialytes et de nacareniobsite-(Ce) altérées dans le granite agpaïtique . . . . .	216
11.2.	Images en électrons rétrodiffusés d'eudialytes altérées dans la syénite à néphéline de type-II . . . . .	217
11.3.	Images en électrons rétrodiffusés d'eudialytes altérées dans la pegmatite . . . . .	218

11.4. Cartographie chimique MEB qualitative du remplacement d'une eudialyte dans la pegmatite . . . . .	219
11.5. Cartographie chimique MEB d'un phénocrystal d'ægyrine zoné et partiellement altéré dans la pegmatite . . . . .	220
11.6. Photomicrographies et images en électrons rétrodiffusés d'amphiboles totalement remplacées dans la pegmatite . . . . .	222
11.7. Photomicrographies, diagramme de température d'homogénéisation et de salinité des inclusions fluides de la pegmatite . . . . .	224
11.8. Images en électrons secondaires des inclusions fluides ouvertes dans la pegmatite	225
11.9. Photomicrographies, diagramme de température d'homogénéisation et de salinité des inclusions fluides du granite agpaïtique . . . . .	227
12.1. Diagramme U-Pb concordia inverse (Tera-Wasserburg) et âge $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ moyen des zircons de type-II et U-Pb concordia inverse (Tera-Wasserburg) des zircons de type-III . . . . .	232
12.2. Diagramme U-Pb concordia inverse (Tera-Wasserburg) des eudialytes et nacareniobsite-(Ce) . . . . .	233
13.1. Système résiduel à $\text{SiO}_2\text{-NaAlSiO}_4\text{-KAlSiO}_4$ . . . . .	240
14.1. Évolution de la concentration en TR, Nb, Ta, Th, U et Sn en fonction du Zr dans les différentes lithologies du complexe d'Ambohimirahavavy . . . . .	245
14.2. Évolution de la concentration en TR en fonction du Nb dans les différentes lithologies du complexe d'Ambohimirahavavy . . . . .	246
15.1. Image scannée de lame mince et images en électrons rétrodiffusés d'une veine de quartz tardive riches en minéraux à métaux rares recoupant une microsyénite	249





# Introduction

Les roches ignées alcalines représentent un faible pourcentage du volume de roches magmatiques terrestres, mais font l'objet d'un intérêt considérable dans la littérature spécialisée (SØRENSEN, 1974; MARKL, 2006; MARKL, MARKS et A. ZAITSEV, 2012). Cela est dû, d'un côté, aux particularités pétrologiques, notamment aux associations particulières de roches plutoniques felsiques que l'on trouve dans les complexes alcalins, et d'autre part, à leur minéralogie exotique et au fait que ces roches soient généralement enrichies en métaux rares, notamment les terres rares (TR), Zr, Hf, Nb, Ta, Th et U, au point de représenter des gisements potentiellement exploitables (SØRENSEN, 1992; CHAKHMOURADIAN et A. N. ZAITSEV, 2012; LINNEN et al., 2014).

Deux grands groupes de roches felsiques plutoniques peuvent se rencontrer dans les complexes alcalins : (1) des roches à quartz et feldspaths alcalins sursaturées en  $\text{SiO}_2$  ; (2) des roches à feldspathoïdes et feldspaths alcalins sous-saturées en  $\text{SiO}_2$ . L'origine et la formation de ces types de roches est un sujet encore largement débattu par la communauté des pétrologues. Les compositions isotopiques des roches sous-saturées en  $\text{SiO}_2$  suggèrent une source mantellique (KRAMM et KOGARKO, 1994; MARKS, VENNEMANN et al., 2004). Ces roches seraient essentiellement issues de la différenciation magmatique de magmas néphéliniques (i.e. sous-saturés) dans des conditions de faible fugacité en oxygène. En revanche, l'association spatiale étroite des roches sous- et sursaturées dans de nombreux complexes alcalins dans le monde a amené certains auteurs à proposer, en plus du processus classique de différenciation magmatique, un mécanisme de contamination crustale de magmas mantelliques sous-saturés pour expliquer la formation des roches sursaturées en  $\text{SiO}_2$  (DEPAOLO, 1981; FOLAND et al., 1993). Une autre théorie explique l'origine des roches sursaturées en  $\text{SiO}_2$  par la fusion quasi complète de la croûte continentale inférieure préalablement métasomatisée par des fluides mantelliques riche en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  (MARTIN, 2006).

Le terme « métaux rares » inclut différents éléments selon les auteurs. Dans certaines publications, ce terme inclut des éléments alcalins et alcalino-terreux (Li, Rb, Cs et Be), et les métaux Sc, Sn et W. Dans ce manuscrit, il comprend uniquement les TR (La à Lu), Y, Zr, Hf, Nb, Ta, Th et U, des éléments qui ne sont pas particulièrement rares en terme d'abondance dans la croûte continentale, mais dont la concentration à des niveaux économiquement exploitables est peu commune. Par exemple, le cérium, TR la plus abondante, est plus commun dans la croûte continentale (42 ppm) que ne le sont le cuivre (24 ppm) ou le plomb (12,6 ppm) (RUDNICK et FOUNTAIN, 1995). Excepté le prométhium, toutes les TR sont plus abondantes que l'argent ou le mercure. Mais contrairement aux métaux de base (i.e. Cu, Zn, Pb) et aux métaux précieux (i.e. Au, Ag), les opérations de traitement du minerai pour l'extraction et la séparation des TR peuvent être problématiques et coûteuses.

Ces éléments partagent plusieurs caractéristiques. Dans les environnements ignés, ils sont incompatibles (i.e. ont une affinité plus forte pour le magma que pour les minéraux) et sont généralement associés à des phases minérales accessoires. En conséquence, ces métaux vont être enrichis dans la croûte, et plus particulièrement dans les magmas issus de très faibles taux de fusion partielle ou de processus de différenciation magmatique extrême. C'est le cas des carbonatites, des roches alcalines évoluées sous et sursaturées en  $\text{SiO}_2$  et des pegmatites.

Les métaux rares sont relativement insolubles dans la plupart des fluides aqueux et sont généralement considérés comme des éléments immobiles lors de l'interaction eau-roche. Ceci s'explique par leur fort potentiel ionique et leur faible électronégativité qui font qu'ils n'ont pas d'affinité avec les ligands communément présents dans les fluides géologiques. Cette relative « immobilité » a conduit les chercheurs à utiliser les TR dans les calculs effectués pour estimer les changements de masse d'éléments dans les roches altérées par des fluides. Cependant, au cours de ces vingt dernières d'années, il a été mis en évidence plusieurs exemples de minéralisations en métaux rares d'origine hydrothermale associées à des roches ignées alcalines. C'est le cas, notamment, des complexes alcalins de Thor Lake (SHEARD et al., 2012) et de Strange Lake (SALVI et WILLIAMS-JONES, 2006) où une minéralisation magmatique primaire a été remobilisée par des fluides hydrothermaux et précipitée sous forme de minéraux secondaires.

Parmi la liste des métaux rares décrite précédemment, les TR et le Nb font partis de la liste des 20 matières premières dites « critiques » émise par la Commission Européenne en 2014 (*Report on critical raw materials for the europe 2014*). La création de cette liste est basée à la fois sur l'importance économique que représente l'élément pour les filières industrielles européennes et sur les risques d'approvisionnement. Par exemple, en 2013, environ 90 % de la production mondiale de TR a été réalisée en Chine (100 kt d'oxyde de TR produites sur une production mondiale totale de 110 kt en 2013 ; USGS, 2013). Ce constat a amené de nombreux pays à diversifier leurs sources d'approvisionnement en métaux rares et à engager des travaux pour découvrir de nouveaux gisements.

À ce titre, Madagascar est un bon candidat car il présente un potentiel minier fort intéressant qui jusqu'à présent a été peu mis en valeur, comme l'a récemment montré la synthèse géologique et minière réalisée par un consortium de scientifiques allemands (BGR), américains (USGS), anglais (BGS), Malgaches (PGM), Sud africains (CGS) et français (BRGM) dans le cadre du Projet de Gouvernance des Ressources Minérales (PGRM) financé par la Banque Mondiale. Les objectifs de ce programme, qui s'est déroulé de 2005 à 2008, étaient de produire une mise à jour de la carte géologique de Madagascar en se focalisant sur la géologie du socle Précambrien. En 2012, la nouvelle carte géologique de Madagascar (ROIG et al., 2012) et sa notice explicative (TUCKER et al., 2012) ainsi que deux nouvelles cartes métallogéniques (PETERS et al., 2012a,b) ont été officiellement publiées, offrant aux pouvoirs publics malgaches une grande quantité de nouvelles données pour relancer l'exploration minière dans le pays, en promouvant notamment les investissements privés.

Sur la base d'études anciennes et des nouvelles données obtenues dans le cadre du PGRM, on sait que de nombreuses minéralisations en métaux rares sont présentes dans les massifs alcalins situés au nord-ouest de Madagascar, notamment sur la péninsule

---

d'Ampasindava (LACROIX, 1915 ; GANZEEV et GRECHISHCHEV, 2003 ; RAKOTOVAO et al., 2009). Ces massifs alcalins sont de type «complexes annulaires», constitués par un assemblage de roches volcaniques et plutoniques de natures variées ; ils ont été cartographiés de façon assez précise au cours du XX<sup>e</sup> siècle. Les études menées en particulier par le minéralogiste français Alfred Lacroix au début du XX<sup>e</sup> siècle (LACROIX, 1922a,b, 1923) offrent une liste particulièrement bien détaillée des différents minéraux et des différents types de roches présents dans cette région, et mettent en évidence la richesse minéralogique et pétrographique de la péninsule. En revanche, l'origine de ces complexes n'a jusqu'à présent jamais été étudiée, la majorité des études menées pendant et après la période coloniale de l'île avaient pour objectif principal de découvrir de nouveaux gisements miniers. Un autre facteur qui a fortement limité le nombre d'étude est la présence d'un couvert végétal très dense qui recouvre une grande partie de la péninsule.

En 2008, la compagnie d'exploration minière Tantalus Rare Earth AG a débuté un programme d'exploration minière centré sur le complexe alcalin d'Ambohimirahavavy. La compagnie a procédé dans un premier temps à un relevé de géophysique aéroporté (magnétique et radiométrique) dans le but de mieux comprendre la géologie du complexe, d'obtenir une cartographie plus précise des différents corps plutoniques et de définir avec une bonne précision la position des zones minéralisées potentielles à forer. La compagnie a procédé ensuite à l'ouverture de nouveaux chemins permettant ainsi d'accéder à des zones du complexe jusqu'alors très peu explorées. C'est dans ce cadre favorable qu'est née l'idée de ce projet de thèse qui allait par la suite pouvoir profiter de toute la logistique de terrain mis en place par la compagnie Tantalus.

Ce travail de thèse s'est axé autour de deux problématiques principales : (1) comprendre la formation du complexe dans son ensemble et (2) étudier les processus à l'origine des minéralisations en métaux rares qui lui sont associées. Dans un premier temps, il s'agissait d'expliquer la nature de la source des magmas, de comprendre le contexte dans lequel ils se mettent en place, de déterminer leur âge et enfin d'expliquer la diversification des lignées magmatiques sous saturées et sur-saturées en silice qui le composent. La deuxième problématique concernait la compréhension des processus de formation des minéralisations en métaux rares. Il s'agissait, notamment, de déterminer la géométrie des zones minéralisées, et de connaître les caractéristiques des processus minéralisateurs (magmatique et/ou hydrothermal) à l'origine des concentrations très intéressantes en métaux rares.

Le manuscrit s'articule autour de quatre grandes parties. La première s'intéresse aux propriétés spécifiques des métaux rares et à la formation des principaux gisements de ces métaux associés aux roches ignées hyperalcalines. Dans la seconde partie, après une synthèse des principales manifestations magmatiques alcalines cénozoïques du nord de Madagascar, nous nous intéressons à la géologie générale du complexe d'Ambohimirahavavy. Ce travail a été réalisé à partir d'études géochimiques détaillées impliquant l'acquisition de données d'éléments majeurs, traces et isotopiques des différentes lithologies présentes dans le complexe. De plus, des techniques d'analyse in-situ telles que l'ablation laser couplée à un spectromètre de masse (LA-ICP-MS) ont permis de rechercher les signatures géochimiques associées aux phases minérales majeures (e.g ; pyroxène, amphibole), qui peuvent donner des informations sur les modalités d'évolution des magmas. La troisième

partie traite des divers styles de minéralisations en métaux rares associées au complexe. Ce travail est basé sur une étude détaillée des textures des différents faciès de roches minéralisées, à partir des outils d'observations classiques de la pétrographie et de la minéralogie (microscope optique, métallographique, microscope électronique à balayage (MEB)). Ensuite, roches et minéraux ont été caractérisés par des méthodes d'analyses chimiques (chimie des roches totales, microsonde) et les différentes populations de fluides ont été étudiées par l'observation et l'étude d'inclusions fluides par microthermométrie, MEB et spectroscopie Raman. La quatrième et dernière partie fait la synthèse de l'ensemble des données et propose une discussion générale sur l'origine et l'évolution du complexe, de la source des magmas à la formation des minéralisations en métaux rares les plus tardives.

## **Première partie .**

# **Généralités sur les minéralisations en métaux rares**



# 1. Les éléments à fort effet de champ

## Sommaire

---

1.1. Caractéristiques géochimiques des éléments à fort effet de champ et des éléments de terres rares . . . . .	7
1.2. Des éléments stratégiques . . . . .	8
1.3. Métallogénie des terres rares, Zr, Hf, Nb et Ta . . . . .	13
1.3.1. Terres rares . . . . .	13
1.3.2. Niobium et tantale . . . . .	16
1.3.3. Zirconium et hafnium . . . . .	18

---

## 1.1. Caractéristiques géochimiques des éléments à fort effet de champ et des éléments de terres rares

En 1928, le géochimiste G. H. Cartledge fut le premier à introduire le concept de potentiel ionique et le définit comme le rapport entre la charge d'un élément et son rayon ionique ( $Z/r$ ) (CARTLEDGE, 1928). Le potentiel ionique est donc une mesure de la densité de charge. Il montre dans son étude que le comportement géochimique des éléments est étroitement lié à leur potentiel ionique. V. Goldschmidt utilisera par la suite le potentiel ionique des éléments pour expliquer le comportement des éléments dans les processus de formation des minéraux (GOLDSCHMIDT, 1937). Il publie notamment le diagramme rayon ionique en fonction de la charge, à partir duquel il distingue plusieurs groupes d'éléments aux comportements similaires. La Figure 1.1 est une version modifiée du diagramme de Goldschmidt à partir duquel on peut distinguer plusieurs groupes d'éléments (ROLLINSON, 1993) :

1. les éléments à grand rayon ionique et faible charge (large-ion-lithophile elements, LILE) avec un potentiel ionique inférieur à deux, comprenant  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  et  $Eu^{2+}$ .
2. les éléments à fort potentiel ionique ou fort effet de champ, (high-field-strength elements, HFSE), dont le rapport entre la charge et le rayon ionique est supérieur à deux. Ce groupe d'éléments comprend  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $U^{4+}$ ,  $U^{6+}$ , ainsi que les 15 éléments de terres rares (TR) allant du  $La^{3+}$  au  $Lu^{3+}$  auxquels il faut ajouter  $Sc^{3+}$  et  $Y^{3+}$  dont les comportements géochimiques sont similaires aux TR.



Bien qu'appartenant au groupe des HFSE, les TR forment à elles seules un groupe d'éléments cohérents aux propriétés chimiques similaires. Je choisis donc dans la suite de cette étude de faire la distinction entre les HFSE et TR.

Dans les systèmes magmatiques primitifs, le grand rayon ionique des LILE et le potentiel ionique élevé des HFSE et TR limitent leur incorporation dans les systèmes cristallins des minéraux mantelliques essentiels tels que l'olivine et le pyroxène. Ainsi, au cours du refroidissement d'un système magmatique basique où ces minéraux sont communs, LILE et HFSE iront préférentiellement dans le magma et leur concentration augmentera de manière significative avec l'avancement de la cristallisation fractionnée. Pour cette raison, ces éléments sont dits incompatibles en comparaison des éléments compatibles comme Ni, Cr, Co, V qui se substituent facilement au Fe et Mg. D'une manière plus générale, en géologie, les éléments compatibles sont enrichis dans le manteau alors que les éléments incompatibles sont enrichis dans la croûte.

Dans les magmas évolués, LILE et HFSE ont des comportements différents. Par exemple, parmi les LILE, K, Rb et Cs sont facilement incorporés dans les feldspaths potassiques ou les micas. D'autres LILE, notamment Sr, Ba et Eu sont compatibles dans les plagioclases où ils viennent se substituer au Ca. Les HFSE, à cause de leur charge ionique élevée ne sont compatibles dans aucun de ces deux minéraux et vont continuer à se concentrer dans le magma. Durant les processus d'altération, le comportement des minéraux à LILE et HFSE sont différents. Les minéraux à LILE sont facilement dissous par les fluides aqueux et sont par conséquent considérés comme mobiles durant les processus d'altération et de métasomatisme. Au contraire, les minéraux porteurs de HFSE résistent à la dissolution, et pour cette raison, les HFSE sont souvent utilisés pour identifier la source des magmas des roches magmatiques altérées ou métamorphisées (FLOYD et WINCHESTER, 1975). Dans la suite de ce travail, je m'intéresse uniquement aux minéralisations en HFSE et TR qui constituent l'essentiel de la minéralisation observée dans le complexe d'Ambohimirahavavy.

## 1.2. Des éléments stratégiques

Les métaux dits stratégiques sont des éléments clés de la production de produits technologiques et innovants, dont l'approvisionnement doit être sécurisé. Ce sont en général des métaux mineurs (en comparaison aux métaux majeurs tels que le fer ou les métaux dits « de base » comme le cuivre, le zinc ou l'aluminium qui sont consommés dans le monde par millions de tonnes annuelles) dont la consommation mondiale va de quelques dizaines de tonnes à une ou deux centaines de milliers de tonnes annuellement, et dont la demande française peut aller de quelques tonnes à quelques milliers de tonnes. Les propriétés spécifiques de ces métaux les rendent essentielles et difficilement substituables pour une application industrielle donnée. La production de ces métaux provient le plus souvent d'un nombre restreint de pays. Les tensions sur les flux d'approvisionnement ou les prix de ces métaux s'avèrent critiques pour les filières industrielles qui en dépendent. La majorité des HFSE et TR répondent à ces critères et sont considérés comme métaux stratégiques. En France, début 2011, a été créé le comité des métaux stratégiques (COMES)

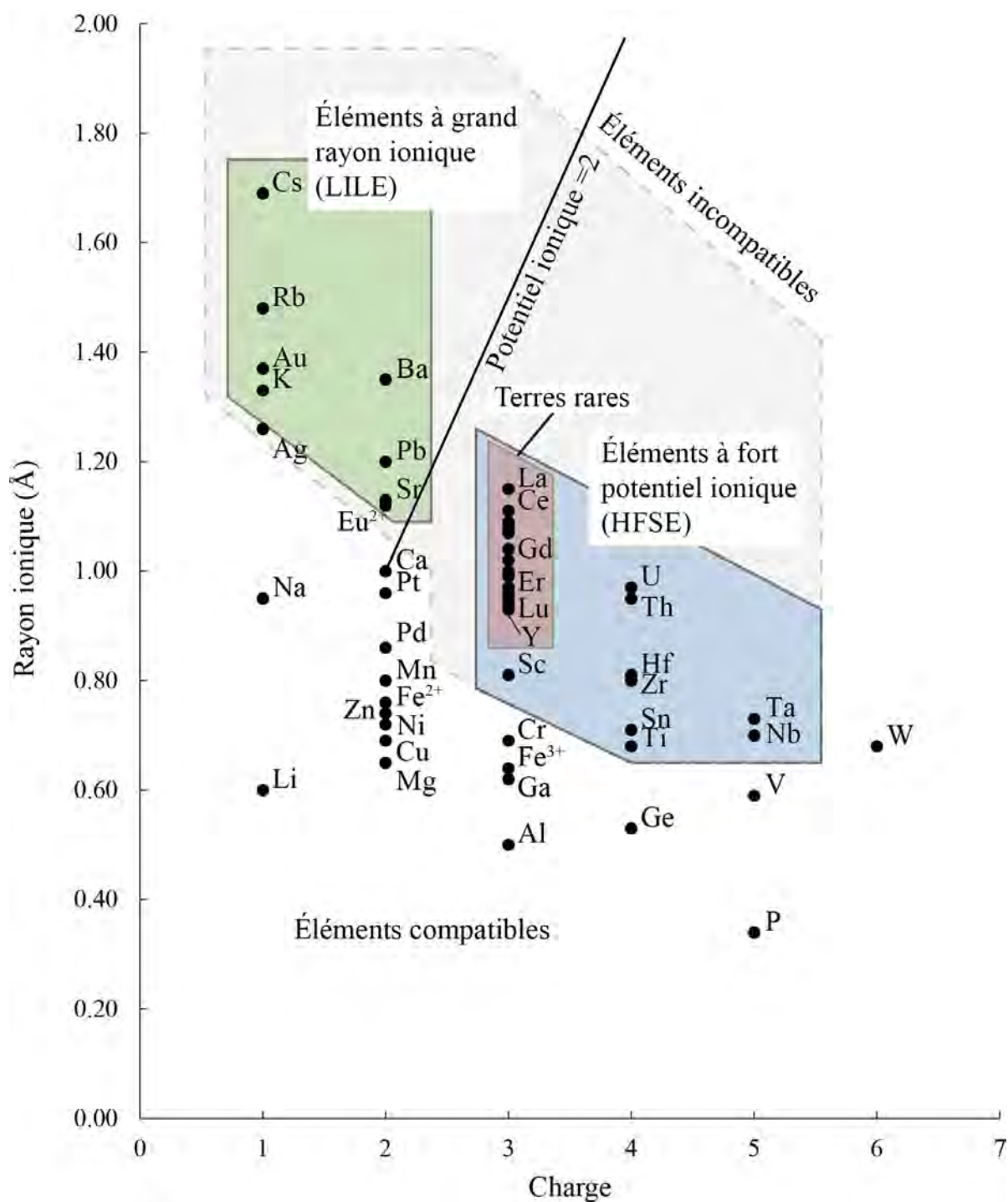


Fig. 1.1.: Diagramme du rayon ionique en fonction de la charge pour les éléments en trace communs de la géologie. Les éléments incompatibles entourés par un cadre en tireté possèdent une charge et un rayon ionique élevés. La ligne continue séparent les LILE en haut à gauche des HFSE en bas en droite.

dont la mission est d'assister l'état dans l'élaboration et la mise en œuvre de la politique de gestion des métaux stratégiques. Au Royaume uni, le British Geological Survey (BGS) a établi en 2012 une liste de 41 éléments dont l'approvisionnement pourrait représenter un risque pour le pays (Fig. 1.2 ; BGS, 2012). Les TR y occupent la première position et Nb, Th et Ta sont situés dans la moitié supérieure. La commission européenne a également publié en 2014 une liste de 20 matières premières économiquement importantes, comprenant TR et Nb, (Fig. 1.3 et 1.4 ; *Report on critical raw materials for the europe 2014*) dont l'interruption d'approvisionnement pourrait représenter un risque pour la communauté européenne. Les risques d'approvisionnement sont particulièrement forts pour les TR lourdes que l'on ne trouve qu'en très faible quantité dans la majorité des gisements de TR.

En raison des propriétés physico-chimiques très spécifiques des TR, leur utilisation est aujourd'hui devenue indispensable au développement de nombreuses technologies de pointe. Ces éléments agissent comme des catalyseurs ; incorporés en faible quantité dans une large gamme d'alliages et de composés, ils modifient profondément les performances des systèmes. Bien que les propriétés géochimiques des TR soient similaires, leurs propriétés métallurgiques, chimiques, catalytiques, électriques, magnétiques et optiques varient, et ces différences et propriétés uniques ont conduit à leur utilisation dans une grande variété de technologies émergentes.

Les grands domaines d'applications des TR sont les aimants permanents, les alliages métalliques, les catalyseurs, l'électronique et l'optique (HATCH, 2012). Les aimants permanents, domaine dans lequel la demande en TR est croissante, représentent environ 21 % du volume total de TR utilisé. Les performances accrues des aimants permanents néodyme-fer-bore ont permis leur miniaturisation et leur incorporation dans des casques audio pour les lecteurs MP3, dans les disques durs ou encore dans les lecteurs de DVD. Ces aimants sont également utilisés dans les secteurs énergétiques de développement durable tels que les éoliennes où leur utilisation a permis d'augmenter de manière significative la production d'électricité. Les alliages métalliques utilisent principalement le Nd et le Pr dans les systèmes d'allumage. Les TR légères et Y sont des éléments qui entrent dans la composition des superalliages utilisés par exemple pour résister aux conditions de haute température et d'oxydation que l'on rencontre à l'intérieur des réacteurs d'avion. Les TR sont des composants essentiels des catalyseurs automobiles qui transforment les polluants primaires des gaz du moteur en composés non toxiques. Dans l'industrie de l'électronique, les TR sont utilisées pour la fabrication d'écrans de télévisions et d'ordinateurs (cathodiques, LCD ou plasma) ou pour l'éclairage dans les lampes fluo-compactes. Enfin, dans l'industrie du verre, des quantités significatives de  $\text{CeO}_2$  sont

---

Fig. 1.2. (*page suivante*): Indice de risque d'approvisionnement pour 41 métaux d'intérêt économique pour le Royaume-Uni. L'indice est calculé en fonction de l'abondance naturelle de l'élément dans la croûte terrestre, de la localisation des gisements en production et des réserves, de la stabilité politique des pays producteurs, du taux de recyclage et de la substituabilité de l'élément. D'après le British Geological Survey 2012.

Element or element group	Symbol	Relative supply risk index	Leading producer	Top reserve holder
rare earth elements	REE	9.5	China	China
tungsten	W	9.5	China	China
antimony	Sb	9.0	China	China
bismuth	Bi	9.0	China	China
molybdenum	Mo	8.6	China	China
strontium	Sr	8.6	China	China
mercury	Hg	8.6	China	Mexico
barium	Ba	8.1	China	China
carbon (graphite)	C	8.1	China	China
beryllium	Be	8.1	USA	Unknown
germanium	Ge	8.1	China	Unknown
niobium	Nb	7.6	Brazil	Brazil
platinum group elements	PGE	7.6	South Africa	South Africa
cobalt	Co	7.6	DRC	DRC
thorium	Th	7.6	India	USA
indium	In	7.6	China	Unknown
gallium	Ga	7.6	China	Unknown
arsenic	As	7.6	China	Unknown
magnesium	Mg	7.1	China	Russia
tantalum	Ta	7.1	Brazil	Brazil
selenium	Se	7.1	Japan	Russia
cadmium	Cd	6.7	China	India
lithium	Li	6.7	Australia	Chile
vanadium	V	6.7	South Africa	China
tin	Sn	6.7	China	China
fluorine	F	6.7	China	South Africa
silver	Ag	6.2	Mexico	Peru
chromium	Cr	6.2	South Africa	Kazakhstan
nickel	Ni	6.2	Russia	Australia
rhenium	Re	6.2	Chile	Chile
lead	Pb	6.2	China	Australia
carbon (diamond)	C	6.2	Russia	DRC
manganese	Mn	5.7	China	South Africa
gold	Au	5.7	China	Australia
uranium	U	5.7	Kazakhstan	Australia
zirconium	Zr	5.7	Australia	Australia
iron	Fe	5.2	China	Australia
titanium	Ti	4.8	Canada	China
aluminium	Al	4.8	Australia	Guinea
zinc	Zn	4.8	China	Australia
copper	Cu	4.3	Chile	Chile



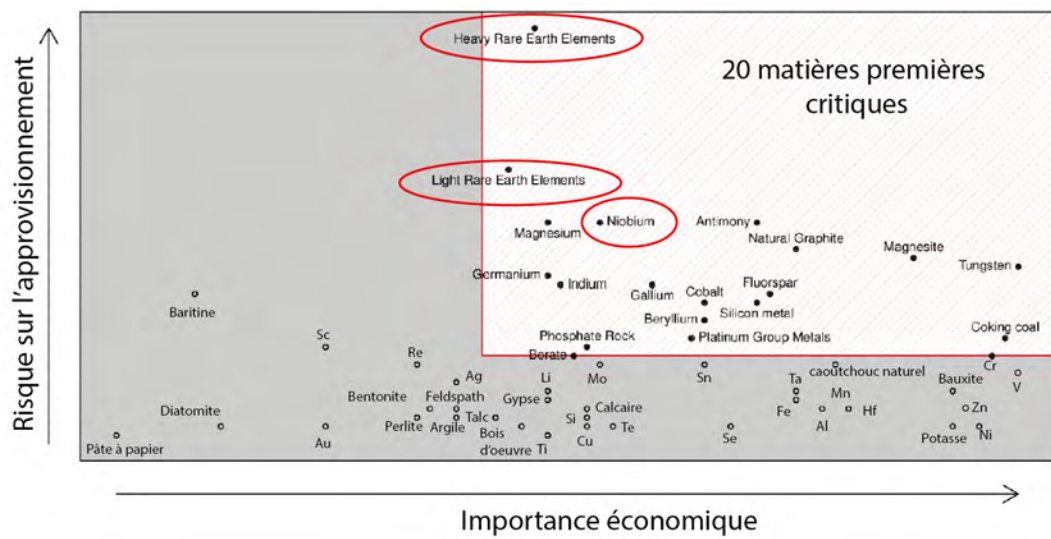


Fig. 1.3.: Liste des 20 matières premières critiques définies par la commission européenne (reproduite d'après *Report on critical raw materials for the europe 2014*).

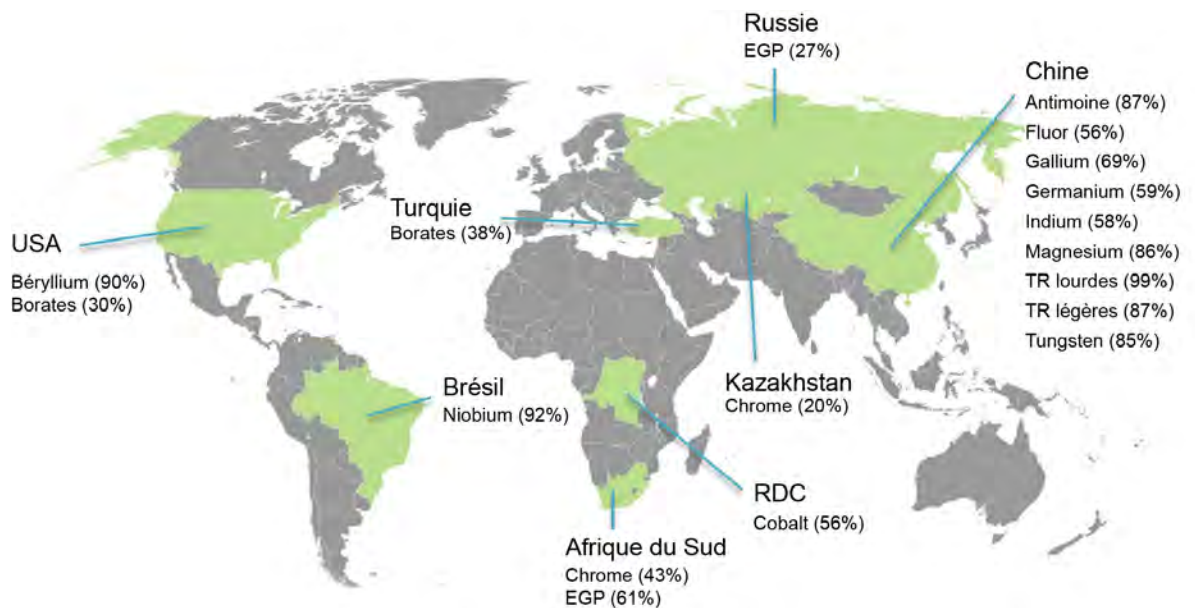


Fig. 1.4.: Provenance des 20 matières critiques définies par la commission européenne en 2014 (reproduite d'après *Report on critical raw materials for the europe 2014*). EGP : Éléments du groupe du Platine.

---

utilisées pour obtenir des qualités de polissage supérieur. L'ajout d'oxydes de TR à la composition des verres permet également de modifier leurs propriétés absorbantes (ultraviolet), de les colorer ou de les décolorer.

La production mondiale d'oxydes de TR se situait en 2013 autour de 100 000 t et provenait à plus de 90 % de la Chine (USGS, 2013). Les autres producteurs importants sont les États-Unis (4000 t), l'Inde (2900 t), la Russie (2400 t) et l'Australie (2000 t). Alors que durant les dix dernières années, la demande et le prix des oxydes de TR n'ont cessé de croître, cette tendance s'est aujourd'hui largement inversée.

Le niobium et le tantale, deux éléments aux propriétés chimiques très voisines font également partie des éléments stratégiques. Le niobium est particulièrement important pour les industries automobile et aéronautique. Son addition en faible proportion à l'acier permet d'en augmenter la résistance. Ces aciers sont utilisés pour la fabrication de tôles pour l'automobile, des coques des navires, des rails, ou dans la construction. Il permet également d'élaborer des aciers inoxydables résistant à la corrosion à haute température et des superalliages pour les zones chaudes des moteurs aéronautiques. Le tantale est un élément essentiel dans l'industrie des télécommunications et de la micro-électronique pour la fabrication de téléphones cellulaires et ordinateurs portables.

Le zirconium, qui n'est pas considéré comme un élément stratégique, est utilisé principalement comme réfractaire, comme sable de fonderie et comme opacifiant dans les céramiques. L'oxyde de zirconium est utilisé pour ses qualités d'éclat et de couleur en joaillerie.

L'uranium, le thorium et l'hafnium sont trois éléments radioactifs utilisés dans l'industrie nucléaire. L'hafnium est utilisé dans la fabrication des barres de commande des réacteurs nucléaires en tant que piège à neutrons et pour son excellente résistance à la corrosion. L'uranium et dans une moindre mesure le thorium sont utilisés pour la fabrication de combustible dans les réacteurs nucléaires.

### **1.3. Métallogénie des terres rares, Zr, Hf, Nb et Ta**

Dans la suite de cette section sont présentés de façon sommaire, les principaux types de gisements dans lesquels sont exploités les TR, Zr, Hf, Nb et Ta ainsi que les principaux minéraux porteurs de ces éléments qui sont exploités. La liste de tous les minéraux à métaux rares cités dans ce manuscrit accompagnés de leur formule structurale (acceptée par l'association minéralogique internationale) est présentée en annexe A, à la fin du manuscrit. De même, un glossaire des noms de roches peu communes utilisés dans ce manuscrit a été ajouté en annexe B.

#### **1.3.1. Terres rares**

Les minéralisations en TR se rencontrent dans des gisements primaires et secondaires. Les gisements primaires sont principalement associés à des variétés peu communes de roches ignées, les roches hyperalcalines et les carbonatites, dans lesquelles la minéralisation peut être d'origine magmatique ou hydrothermale. Les carbonatites ont été historiquement

exploitées pour les TR mais le sont principalement aujourd'hui pour leurs ressources en Nb. La formation des roches hyperalcalines et l'origine des minéralisations en TR qui leur sont associées sont traitées en détail dans la section 3. L'altération des roches hôtes des gisements primaires, en particulier dans les zones à climat humide, peut conduire à la formation de gisements secondaires à fortes teneurs ( $> 1$  wt. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) et gros volumes ( $n \times 10^7 - 10^8$  tonnes) pouvant être facilement exploités en mines à ciel ouvert. Une revue détaillée et exhaustive des différents types de gisements de TR a été réalisée dans le volume 13 du *Treatise of Geochemistry* 2<sup>nd</sup> edition (LINNEN et al., 2014) et les descriptions qui suivent en sont largement inspirées. Les principaux gisements de TR actuellement en exploitation ou à l'état de projet avancé sont localisés sur la Figure 1.5. Au mois d'octobre 2014, 57 projets de mise en valeur de gisements de TR ont été recensés dans le monde (*TMR Advanced Rare-Earth Projects Index* 2014).

#### 1.3.1.1. Gisements primaires

**Les carbonatites :** Le terme carbonatite est utilisé pour désigner des roches ignées contenant 50 % ou plus de carbonate modal (calcite, dolomite, ankérite ou sidérite). Les roches ignées, métasomatiques ou hydrothermales contenant moins de 50 % de carbonates mais qui sont associées à des magmas carbonatitiques sont appelées des roches génétiquement liées à des carbonatites. Un grand nombre de gisements appartiennent à ce type (e.g. Bayan Obo en Chine et Nolans Bore en Australie) dont l'origine, bien que incertaine, est probablement reliée à une source carbonatitique (magmatique ou fluide).

Les carbonatites se présentent sous forme de petits massifs intrusifs que l'on trouve au sein ou à proximité de complexes alcalins multiphasés mis en place dans des contextes extensifs en domaine continental (rifts). Les roches typiquement associées à ces complexes sont des clinopyroxénites, des roches appartenant à la série *melteigite-urtite* ainsi que des syénites à néphéline.

Les carbonatites et les assemblages hydrothermaux associés possèdent les plus fortes concentrations en TR jamais observées dans des roches ignées ; par exemple, le gisement de Mountain Pass en Californie (Fig. 1.5) a fourni des échantillons à plus de 25 % d'oxydes de TR totaux dans une *sövite* dolomitique à bastnaésite-(Ce)-barytine (CASTOR, 2008). Bien que les carbonatites modifiées par des processus hydrothermaux soient régulièrement enrichies en TR par rapport aux roches fraîches, la majorité des carbonatites actuellement exploitées pour les TR sont des corps ignés riches en bastnaésite-(Ce) associés à des syénites saturées en silice et des granites. La majorité des carbonatites sont enrichies en TR légères ; les enrichissement en TR lourdes sont systématiquement reliés à des processus hydrothermaux.

Plusieurs gisements importants de TR associés à des roches métasomatiques ou hydrothermales ont un lien probable plus ou moins direct avec le magmatisme carbonatitique. C'est le cas du gisement de TR de Bayan Obo situé au nord de la Chine (Fig. 1.5), qui est depuis le milieu des années 90, le plus gros gisement de TR en exploitation au monde. Également exploité pour son minerai de fer et pour le Nb, le gisement de TR de Bayan Obo est constitué de plusieurs lentilles minéralisées, toutes localisées dans des marbres dolomitiques. Les teneurs en TR varient fortement entre les lentilles (2 à 48 % d'oxydes

---

de TR totaux), et sont essentiellement associées à la bastnaésite-(Ce), la monazite et des minéraux exotiques de TR-Ba. Les modèles pétrogénétiques pour expliquer la mise en place du gisement se succèdent mais la source et l'âge de la minéralisation restent incertains.

**Les pegmatites :** Parmi les différents groupes existant, les pegmatites de type NYF, comme leur nom l'indique, sont particulièrement riches en Nb, Y, F et dans une moindre mesure TR lourdes, Be, Ti, Sc et Zr (ČERNÝ, 1991). Elles sont de composition granitique à tendance alcaline et se mettent en place à la périphérie des plutons granitiques, dans des environnements tectoniques variés. Bien que les concentrations en métaux rares y soient localement très élevées, la taille des corps pegmatitiques n'est généralement pas suffisante pour justifier une exploitation économique de ces gisements. Les modèles de formation des pegmatites sont présentés en détail dans la section 3.1.

**Les IOCG :** Les gisements de type IOCG ont été identifiés comme tel depuis la découverte du gisement géant d'Olympic Dam au sud de l'Australie (Fig. 1.5). Ce dernier possède des teneurs en TR et en U particulièrement élevées mais jusqu'à aujourd'hui, aucune méthode de séparation économiquement viable n'a pu encore être mise en place. De nombreux autres gisements de ce type ont été découverts à travers le monde, mais les données sur les métaux rares sont souvent manquantes.

#### 1.3.1.2. Gisements secondaires

**Saprolite :** Les saprolites enrichies en TR se forment principalement par altération de carbonatites et contiennent les minéraux résistants à l'altération, apatite, pyrochlore, magnétite, dérivés de la carbonatite initiale. Ce type de dépôt est caractérisé par la prépondérance d'apatite et de pyrochlore d'origines magmatiques dans le profil d'altération accompagnés par la formation d'apatite secondaire enrichie en TR et  $\text{CO}_3^-$  (jusqu'à 5 % de TR légères) et par le remplacement du pyrochlore par des variétés hydratés enrichies en Sr et Ba.

**Latérite :** Les gisements associés aux latérites se forment dans des environnements tropicaux où l'altération intense des roches occasionne la formation de sols latéritiques riches en aluminium et en fer de plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur. Ils résultent de processus d'altération plus poussés et dans des conditions plus oxydantes et plus acides que pour la formation des saprolites. Les assemblages minéralogiques primaires sont transformés en un mélange d'oxy-hydroxydes de Fe-Mn (hématite, goëthite, ramsdellite, etc.), de barytine et de minéraux phosphatés. L'apatite secondaire formée dans la saprolite sous-jacente est remplacée par une phase du groupe de la crandallite et la monazite secondaire peut être accompagnée par la churchite, le xenotime et le rhabdophane. La bastnaésite et la cérianite sont des phases accessoires communes respectivement situées dans les parties inférieures et supérieures du profil latéritique. Le gisement de Mount Weld à l'ouest de l'Australie (Fig. 1.5) est un exemple de gisement associé à des latérites développées au-dessus d'une intrusion de carbonatite datée du protérozoïque.



**ions adsorbés aux argiles :** On peut également rattacher aux gisements résiduels un type particulier de gisement de TR appelé « ion-adsorption clays », formé par lessivage des TR lors de l'altération latéritique de roches granitiques. Les TR lessivées seraient fixées par adsorption sous forme de cations à la surface des argiles (kaolinite et halloysite) (CHI et TIAN, 2008) et s'accumuleraient progressivement dans l'horizon latéritique. Ce processus de formation concentre fortement les TR dont les teneurs peuvent être 3 à 5 fois plus élevées que dans la roche mère. Actuellement, ce type de gisement est connu en Chine du Sud et au Kazakhstan (Fig. 1.5) où les teneurs varient de 0,03 à 0,30 %. La libération des TR adsorbées est réalisée par simple circulation d'un fluide acide envoyé directement sur les sols latéritiques. Ce type de dépôt est particulièrement recherché par les compagnies minières du fait de son enrichissement relatif en TR lourdes, des faibles teneurs en éléments radioactifs et de la facilité avec laquelle les TR sont séparées.

**Placer :** Les placers résultent d'une accumulation minérale formée par séparation gravitaire durant des processus sédimentaires. En fonction de la nature de la roche altérée (ignée, métamorphique ou sédimentaire), certains minéraux riches en TR tels que la monazite-(Ce) et le xénotime-(Ce) peuvent être concentrés avec les minéraux lourds classiques. Les placers avec les plus fortes concentrations en monazite-(Ce) sont de types placer à ilménite et placer à cassitérite.

### 1.3.2. Niobium et tantale

Le niobium et le tantale sont souvent exploités ensemble du fait de leurs propriétés chimiques similaires. A cause de leur incompatibilité, Ta et Nb sont enrichis dans les termes les plus évolués de la différenciation magmatique. En fonction du type de roches ignées auxquelles ils sont associés, les gisements primaires principaux de niobium et tantale peuvent être divisés en 3 types (KÜSTER, 2009) :

- Carbonatites et roches associées
- Granites et syénites alcalins et hyperalcalins
- Pegmatites de type LCT (Lithium, Césium, Tantale)

Ces deux métaux sont également concentrés dans des gisements secondaires formés suite à l'altération des gisements primaires. Ces gisements secondaires sont généralement situés à proximité des gisements primaires.

Le niobium est principalement extrait du pyrochlore que l'on trouve dans les carbonatites. Actuellement, la majeure partie du niobium consommé dans le monde provient du Brésil (Fig. 1.4) où il est exploité dans plusieurs gros gisements associés à des carbonatites altérées (Fig. 1.5). Le principal minerai de tantale est la tantalite. L'essentiel du Ta actuellement produit provient de gisements associés à des pegmatites granitiques de type LCT, les plus connus étant les gisements de Greenbushes et Wodgina en Australie, Tanco/Bernic lake au Canada ou encore Volta Grande au Brésil (BGS, 2010).

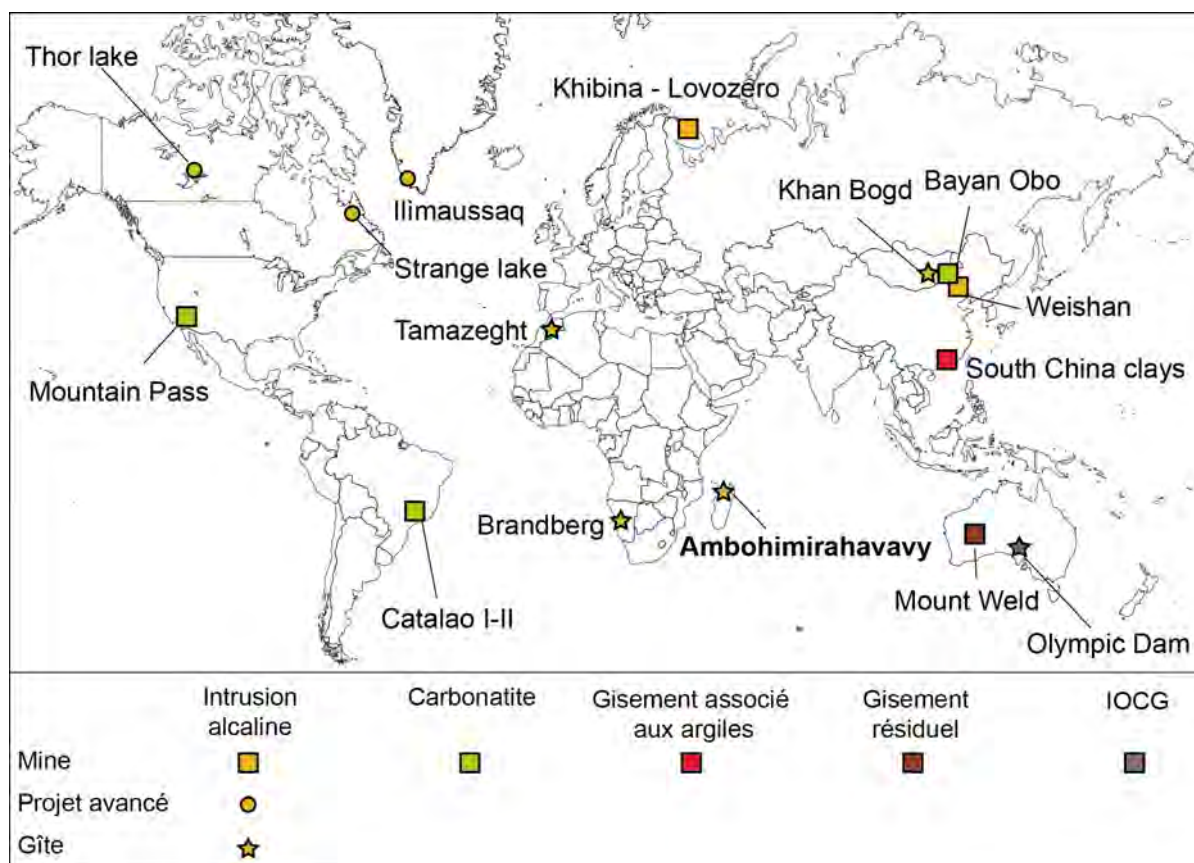


Fig. 1.5.: Localisation des principaux gisements de terres rares exploités dans le monde et des gîtes ou indices décrits dans ce manuscrit (BGS, 2011).

### 1.3.3. Zirconium et hafnium

Le zirconium est principalement extrait du zircon, un minéral dit « lourd » du fait de sa densité élevée. Cette propriété est à l'origine de la formation de gisements de type placer qui sont actuellement les sources principales de Zr à travers le monde. En 2012, les mines productrices les plus importantes étaient situées en Afrique du Sud, en Australie et au Canada (USGS, 2013). L'hafnium est également extrait du zircon dans lequel il peut remplacer jusqu'à 4 % de zirconium.

## 2. Complexes alcalins minéralisés en métaux rares dans le monde

### Sommaire

<a href="#">2.1. Ilímaussaq</a>	19
<a href="#">2.2. Khibina Lovozero</a>	20
<a href="#">2.3. Strange Lake</a>	21
<a href="#">2.4. Thor Lake</a>	22
<a href="#">2.5. Khan Bogd</a>	22
<a href="#">2.6. Tamazeght</a>	23
<a href="#">2.7. Brandberg</a>	23

Il existe de nombreux complexes plutoniques alcalins dans le monde ; dans le dernier travail de compilation réalisé par ORRIS et GRAUCH (2002), 125 intrusions alcalines minéralisées en TR et autres métaux rares ont été recensées. À ce jour, aucune de ces intrusions n'est exploitée pour son contenu en métaux rares mais de nombreux projets d'exploration avancés sont en cours. Les processus magmatiques à l'origine de ces complexes alcalins sont comparables mais au cours de leur évolution, chaque complexe acquiert des caractéristiques propres et donne naissance à la grande diversité pétrographique qui caractérise les roches alcalines. Cette diversité pétrographique entraîne également une diversité des types de minéralisation en métaux rares associées à ces complexes alcalins. Il serait bien trop long et sans grand intérêt de revoir une à une les caractéristiques des minéralisations de chacun de ses complexes. D'ailleurs très peu ont fait l'objet d'étude scientifique détaillée. J'ai donc sélectionné quelques exemples qui sont à la fois représentatifs des différents types de minéralisations en métaux rares que l'on peut rencontrer dans les complexes alcalins et pour lesquels les minéralisations ont fait l'objet d'études scientifiques poussées.

### 2.1. Ilímaussaq

Le complexe alcalin d'Ilímaussaq, situé au sud du Groenland, fait partie d'un groupe d'une dizaine d'intrusions alcalines regroupée au sein de la province magmatique Pré-cambrienne du Gardar (Fig. 2.1). Cette intrusion, datée à  $1168 \pm 21$  Ma, présente l'une des plus complètes et des plus belles coupes à travers la partie supérieure d'une chambre magmatique de magmas alcalins très différenciés. Elle contient deux gisements potentiels à TR (SØRENSEN, 2001) : (1) le gisement de Kvanefjeld associé à un type particulier de

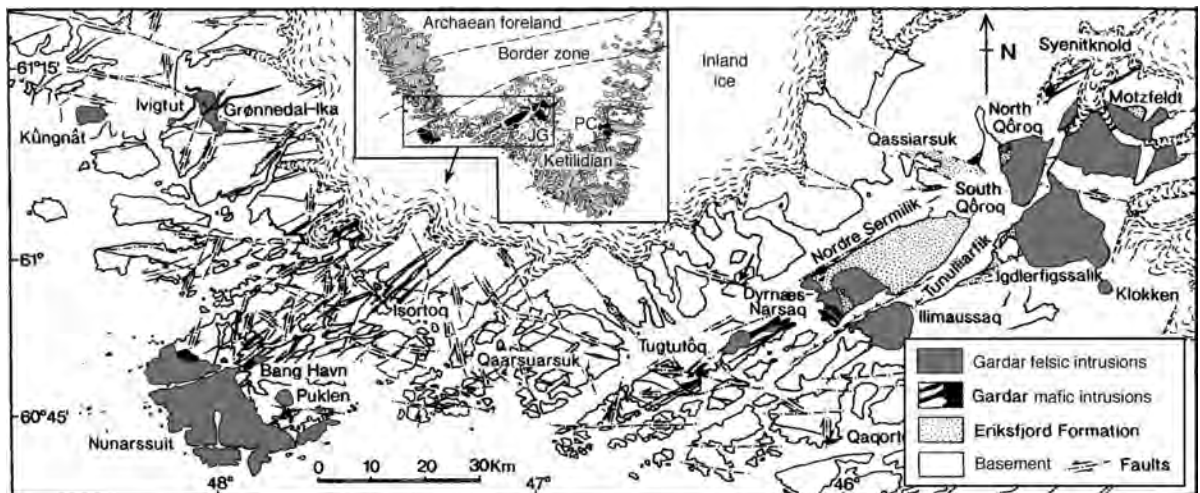


Fig. 2.1.: Carte géologique schématisée de la province du Gardar et de ses principaux complexes intrusifs alcalins, d'après UPTON et al., 2003, modifiée par GILL, 2010.

roche alcaline agpaïtique, des **lujavrites**, dans lesquelles le principal minéral porteur de métaux rares est la steenstrupine ; (2) le gisement de Kringlerne associé à un autre type de roche agpaïtique, des **kakortokites**, où l'eudialyte est le principal minéral porteur de métaux rares. Le complexe d'Ilímaussaq, de forme elliptique, est principalement composé de syénite à augite sur sa bordure et d'une série de syénite à néphéline litée (**foyaïte**, **naujaïte**, **kakortokite** et **lujavrite**) dans sa partie interne. Ces dernières possèdent une minéralogie purement agpaïtique, caractérisée par un fort enrichissement en éléments rares (Zr, Nb, TR, U et Th). Grâce à des conditions d'affleurement exceptionnelles, la séquence de cristallisation des différentes lithologies a pu être étudiée en détail (LARSEN et SØRENSEN, 1987 ; STEVENSON et al., 1997). Ces roches dériveraient par cristallisation fractionnée d'un magma basaltique alcalin. Les roches situées au toit de la chambre magmatique sont les premières à cristalliser, la progression de la cristallisation s'effectuant vers le bas. Les roches situées à la base de la chambre magmatique n'affleurent pas. Les roches affleurant dans la partie inférieure de la chambre sont des **kakortokites**, leur minéralogie indique qu'elles ont cristallisées à des températures plus basses que les roches du toit et cristallisent donc après celles-ci. Pris en sandwich entre ces deux horizons affleure un niveau à **lujavrite** qui est le dernier à cristalliser à des températures inférieures à 700 °C.

## 2.2. Khibina Lovozero

Les intrusions de Khibina et Lovozero, les deux complexes alcalins les plus grands du monde dont les superficies respectives sont de 1327 km<sup>2</sup> et 650 km<sup>2</sup>, font partie de la province alcaline de Kola située sur la presqu'île du même nom, en Russie. Les principaux stades de mise en place des complexes de Khibina et Lovozero ont été respectivement datés à  $367,5 \pm 5,5$  Ma et  $370,4 \pm 6,7$  Ma (KRAMM et KOGARKO, 1994). L'intrusion de

---

Khibina possède une structure concentrique et montre une zonation lithologique de la périphérie vers le cœur allant des syénites à néphéline jusqu'aux carbonatites (KOGARKO et al., 2010). Cette intrusion est actuellement exploitée pour le phosphore contenu dans l'apatite, mais cette dernière est également riche en TR (0,9 % oxydes de TR) avec une proportion appréciable de TR lourdes (CHAKHMOURADIAN et A. N. ZAITSEV, 2012). L'intrusion de Lovozero résulte de la venue de quatre phases intrusives successives : (1) une phase I à syénite à néphéline miaskitique ; (2) une phase II plus différenciée constituée de roches à loparite (urtite, foyaïte et lujavrite) qui composent 75 % du volume total ; (3) une phase III à lujavrite à eudialyte, foyaïte à eudialyte et urtite ; (4) une phase IV à filons de lamprophyres alcalins. Les roches ignées à eudialyte pourraient faire l'objet d'une exploitation prochaine. A partir des données isotopiques du Sr, Nd et Hf, KOGARKO et al. (2010) suggèrent pour le magma parent de ces intrusions une origine mantellique profonde probablement reliée à un plume mantellique. Les concentrations élevées en HFSE résultent de la différenciation extrême de ces magmas.

## 2.3. Strange Lake

Le complexe de Strange lake, situé au nord-est du Canada, à la frontière entre la province du Labrador et la province du Québec, est constitué de plusieurs intrusions granitiques alcalines minéralisées en HFSE et TR d'âge mésoprotérozoïque ( $1240 \pm 2$  Ma ; MILLER et al., 1997). Les intrusions granitiques présentent trois faciès distincts, subsolvus, transsolvus et hypersolvus (NASSIF et MARTIN, 1991), mais la minéralisation économiquement exploitable est uniquement associée au faciès subsolvus. Les différents faciès possèdent une minéralogie typique des granites alcalins dominée par un assemblage à feldspath alcalin (albite, microcline et perthite), arfvedsonite, ægyrine, quartz, aenigmatite, astrophyllite et fluorite (BOILY et WILLIAMS-JONES, 1994). Deux types de minéralisations ont été reconnus : (1) une minéralisation primaire d'origine magmatique essentiellement représentée par des zirconosilicates sodiques dont le membre dominant, l'elpidite, peut constituer jusqu'à 20 % modal du granite subsolvus. (2) Une minéralisation secondaire d'origine hydrothermale constituée par des zirconosilicates calciques tels que la gittinsite et l'armstrongite qui pseudomorphosent l'elpidite (SALVI et WILLIAMS-JONES, 1995). D'après le modèle génétique proposé par SALVI et WILLIAMS-JONES (2006), la minéralisation secondaire s'est formée suite à l'action d'un fluide hypersalé orthomagmatique exsolvé du magma en fin de cristallisation. HFSE et TR sont lessivés des zirconosilicates sodiques par ce fluide et transportés sous forme de complexes fluorés. Parallèlement à cette altération, un fluide d'origine météorique est mis en circulation après avoir été réchauffé par le pluton et s'enrichit en Ca au contact de l'encaissant. Le mélange de ces deux fluides entraîne la précipitation des HFSE et TR suite à une chute de la solubilité des complexes fluorés en présence de Ca.



## 2.4. Thor Lake

Le gisement de métaux rares (Zr, Nb, Y, TR, Ta, Be et Ga) de Thor Lake située dans les Territoires du Nord-Ouest au Canada représente l'une des plus grandes ressources de Zr, Nb, Y et TR lourdes au monde. Le gisement est encaissé dans une syénite datée à 2150 Ma (DAVIDSON, 1978) composée de feldspath potassique, amphibole, magnétite et quartz. Une part importante de la minéralisation économique résulte de processus magmatiques mais des preuves de remobilisation par des fluides hydrothermaux sont également visibles. La minéralisation en métaux rares est associée à des niveaux tabulaires sub-horizontaux formant une zone supérieure et une zone inférieure. Dans la zone supérieure, les métaux rares proviennent essentiellement du zircon (Zr et TR lourdes) et de la columbite-(Mn)(Nb) alors que dans la zone inférieure, ils se concentrent dans des pseudomorphoses d'eudialyte (SHEARD et al., 2012). D'après Sheard et ses coauteurs, la minéralisation magmatique résulte de la cristallisation d'un magma alcalin fortement différencié dans lequel, la nature du minéral porteur de métaux rares serait contrôlée par la composition du magma, à savoir, agpaïtique ou miaskitique. La couche supérieure riche en zircon se formerait à partir d'un magma miaskitique, moins riches en alcalins (indice d'alcalinité  $<1$ ), alors que la couche inférieure à eudialyte résulterait de la cristallisation d'un magma agpaïtique (indice d'alcalinité  $>1$ ). Cette minéralisation primaire est ensuite reprise par un fluide hydrothermal exsolvé du magma en fin de cristallisation. L'eudialyte est totalement dissoute, remplacée par des phases secondaires. Le zirconium et les TR sont également mobilisés dans les cœurs des zircons. Les métaux rares sont transportés sous forme de complexes fluorés puis libérés lors du mélange du fluide hydrothermal avec un fluide d'origine externe riche en Ca qui entraîne la précipitation de fluorite et des métaux rares sous forme de fluorocarbonates riche en TR.

## 2.5. Khan Bogd

Le complexe de Khan Bogd, situé au sud de la Mongolie, est un pluton majoritairement composé de granites alcalins associés à un cortège de filons pegmatitiques/aplitiques minéralisés en HFSE dont l'époque de mise en place est comprise entre 292 et 283 Ma (KOVALENKO, YARMOLUYK et al., 2006). Le principal minéral porteur de HFSE est l'elpidite, phase magmatique interstitielle entre les phénocristaux de feldspaths alcalins, arfvedsonite, ægyrine et quartz. Dans les filons pegmatitiques/aplitiques, l'elpidite peut représenter jusqu'à 30 % de la composition modale. L'elpidite montre des évidences de remplacement tardif par des agrégats de zirconsilicates calciques tels que l'armstrongite et la gittinsite associés à des phases riches en F tels que des fluorocarbonates de TR et de la fluorite. Armstrongite et gittinsite sont eux-mêmes remplacés par du zircon associé à de la calcite ou par de la gittinsite associée à du quartz (KYNICKY et al., 2011). La nature des minéraux qui constituent la paragenèse secondaire a amené les auteurs à proposer que le fluide responsable de la remobilisation des HFSE était enrichi en Ca, F et CO<sub>2</sub>. Ce fluide, exsolvé à la fin de la cristallisation des pegmatites/aplites, se serait enrichi en Ca au contact de l'encaissant volcano-sédimentaire. Des variations de l'activité en Si et

---

des autres composants dissous et des changements du rapport fluide/roche seraient à l'origine de la diversité minéralogique et de la complexité texturale des pseudomorphoses observées dans le complexe.

## 2.6. Tamazeght

Le complexe alcalin de Tamazeght, situé dans le massif du Haut Atlas Marocain, est constitué de roches volcaniques et plutoniques sous- et sursaturées en silice d'âge Éocène moyen ( $44 \pm 4$  Ma et  $42 \pm 3$  Ma; TISSERANT et al., 1976) mises en place dans un encaissant calcaire. Le complexe renferme une grande variété de roches d'affinités alcalines allant des faciès ultramafiques jusqu'aux syénites. La minéralisation en HFSE est principalement associée à des syénites à néphéline et à des pegmatites. Deux styles de minéralisation ont été décrit : (1) une minéralisation primaire magmatique associée à des syénites à néphéline mésocrates (malignites) riche en eudialyte ; (2) une minéralisation hydrothermale composée par un assemblage de phases riches en Ca, F et H<sub>2</sub>O (cancrinite, catapleiite, rinkite) (SALVI, FONTAN et al., 2000). D'après Salvi et ses coauteurs, un fluide d'origine orthomagmatique ( $\pm 300$  °C) riche en F exsolvé en fin de cristallisation du magma pegmatitique aurait lessivé les HFSE présents dans les minéraux primaires. Les HFSE seraient ensuite transportés sous forme de complexes hydroxylo-fluorés (OH-F). L'interaction du fluide hydrothermale avec l'encaissant calcaire refroidit et enrichit ce dernier en Ca. En présence de Ca, la solubilité du F chute et entraîne la précipitation massive des phases secondaires riche en HFSE.

## 2.7. Brandberg

Le complexe alcalin de Brandberg localisé en Namibie, appartient à la province alcaline de Damaraland, qui s'étend sur environ 350 km de la côte Atlantique vers l'intérieur des terres en suivant une direction nord-est. Elle regroupe pas moins de 21 complexes de types variés, comprenant des intrusions mafiques à granitiques ainsi que des carbonatites, datés entre 137 et 124 Ma. Le complexe de Brandberg est constitué par un corps granitique circulaire (granite à hornblende et biotite) d'environ 23 km de diamètre. La minéralisation est associée à une intrusion granitique hyperalcaline satellite (l'intrusion de Amis) située sur la bordure sud-ouest du massif (SCHMITT, EMMERMANN et al., 2000). Cette intrusion comprend des filons couche épais de granite à arfvedsonite (le plus puissant dépasse les 75 m d'épaisseur) associés à un réseau de filons subparallèles plus minces de pegmatitiques granitiques qui longent la bordure du massif de Brandberg. Ces filons recoupent par endroit le granite de Brandberg et représentent l'épisode magmatique le plus tardif du complexe. Les filons pegmatitiques montrent des textures très variées, grenue, aplitique et pegmatitique, montrant souvent des associations de lits à grains fins bordant des zones à grains pegmatitiques. Ils possèdent une minéralogie typiquement alcaline à quartz, feldspath (perthitique ou microcline-albite séparés) arfvedsonite et aëgyrine. Les minéraux porteurs de métaux rares sont le pyrochlore, la dalyite, la monazite,



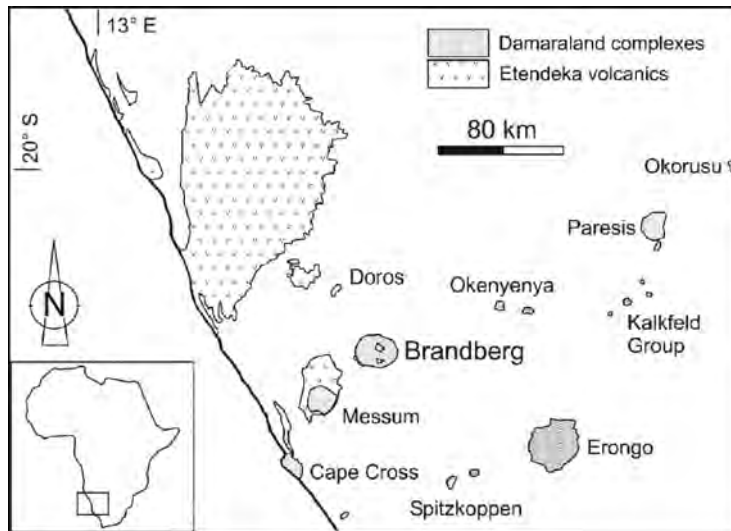


Fig. 2.2.: Carte géologique schématique de la province du Damaraland et de ses principaux complexes intrusifs alcalins, modifiée de SCHMITT, EMMERMANN et al. (2000).

la bastnaésite-(Ce), la gadolinite, l'astrophyllite, le zircon et la thorite. Dans les filons couchés, les arfvedsonites sont en partie altérées en hématite et quartz. Les plus fortes concentrations en métaux rares sont associées aux aplites à ægyrine-albite formées autour de noyaux pegmatitiques à arfvedsonite (e.g. Zr = 1,7 %, Nb = 0,29 %, Ce = 0,13 %, Y = 0,22 %). En se basant sur la composition d'inclusions vitreuses emprisonnées dans les minéraux de quartz du granite à arfvedsonite et des pegmatites, SCHMITT, TRUMBULL et al. (2002) proposent que l'essentiel de la minéralisation résulte de la cristallisation d'un magma granitique hyperalcalin de composition similaire au liquide silicaté analysé dans les inclusions. Les textures des pegmatites résulteraient de la cristallisation rapide (compositionnal quenching) de ce magma après perte des éléments volatiles. Les auteurs mentionnent cependant que ces minéralisations seraient remobilisées localement (formation de fluorocarbonates) suite à l'action d'un fluide post-magmatique riche en F.

### 3. Origine des minéralisations en métaux rares associées aux complexes alcalins

#### Sommaire

---

<b>3.1. Les minéralisations d'origine magmatique . . . . .</b>	<b>26</b>
3.1.1. Des roches agpaïtiques et miaskitiques . . . . .	26
3.1.2. Des pegmatites . . . . .	27
<b>3.2. Les minéralisations d'origine hydrothermale . . . . .</b>	<b>29</b>

---

Les exemples étudiés dans la section précédente nous ont montré que les minéralisations associées aux roches alcalines sont formées par deux processus principaux, à savoir : (1) des processus magmatiques primaires durant lesquels les minéraux porteurs de métaux rares cristallisent à partir de magmas évolués, sous-saturés (Ilímaussaq, Khibina et Lovozero et Tamazeght) et sursaturés en silice (Strange Lake, Thor Lake, Khan Bogd et Brandberg) ; (2) des processus hydrothermaux, tardi- ou post-magmatique, où la minéralisation précipite soit directement à partir de fluides hydrothermaux exsolvés en fin de cristallisation des magmas (orthomagmatique) évoqués en (1) soit par mélange et réaction de ces fluides orthomagmatiques avec des fluides météoriques (d'origine externe au complexe). Dans un même complexe, il est fréquent que la minéralisation formée en (1) soit reprise par les processus évoqués en (2). Une autre caractéristique importante de ces minéralisations est leur association étroite avec des pegmatites, qui peuvent contenir à la fois des minéralisations magmatiques et être la source des fluides hydrothermaux.

La grande majorité des roches alcalines évoluées contiennent des minéraux porteurs de métaux rares, mais il est bien plus rare qu'ils soient suffisamment concentrés pour former des gisements économiquement intéressants. Dans les complexes mentionnés dans la section précédente, les minéralisations magmatiques sont associées à des types de roche alcaline particulières, les roches agpaïtiques et les roches miaskitiques. Pour comprendre la formation de ces gisements, il est essentiel de définir ce type de roche et leurs conditions de formation.

## 3.1. Les minéralisations d'origine magmatique

### 3.1.1. Des roches agpaïtiques et miaskitiques

Le terme agpaïtique a été utilisé pour la première fois par USSING (1911) pour nommer un groupe particulier de syénites à néphéline hyperalcalines dans le complexe alcalin d'Ilímaussaq au sud du Groenland et dans les complexes de Khibina et Lovozero de la péninsule de Kola en Russie. Il définissait les roches agpaïtiques comme étant des syénites à néphéline dont le rapport atomique  $(\text{Na} + \text{K}) / \text{Al}$ , appelé indice d'agpaïcité ou index agpaïtique, était égal ou supérieur à 1,2. De nombreux auteurs ont par la suite modifié cette définition, en faisant varier notamment la valeur de l'indice d'agpaïcité et en élargissant son utilisation à toutes les roches alcalines. SØRENSEN (1974) a fourni une liste exhaustive des différentes définitions de ce terme et de son évolution au cours du temps entre 1912 et 1974. Il redéfinit à son tour ce terme en se basant sur les critères chimiques et minéralogiques suivants :

- Critères chimiques :  $(\text{Na} + \text{K}) / \text{Al} > 1$  ;  $\text{Na} > \text{K}$  ; Ca et Mg en faible quantité ; Fe élevé (souvent  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{FeO}$ ) ; Zr, Nb, Be, Li, Zn, TR, Th, U, Cl, F élevés ;  $\text{CO}_2$  en faible quantité.
- Critères minéralogiques : Présence d'au moins un des minéraux suivants - eudialyte, fluoro-arfvedsonite, villiaumite, chkalovite.

Aujourd'hui, la définition la plus largement acceptée restreint le terme agpaïtique aux syénites à néphéline (et phonolites) hyperalcalines qui contiennent des zirconsilicates complexes à HFSE (Zr, Ti, TR), F et autres volatils (SØRENSEN, 1997 ; LE MAITRE et al., 2002). Cette définition a été récemment élargie aux granites alcalins qui possèdent une minéralogie similaire (MARKS, HETTMANN et al., 2011). Les minéraux les plus couramment rencontrés dans les roches agpaïtiques sont l'eudialyte, la rinkite, l'aenigmatite et l'astrophyllite.

Par opposition au terme agpaïtique, on utilisera le terme miaskitique pour décrire les syénites à néphéline métalumineuses ( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 < 1$ ) qui contiennent des minéraux à HFSE plus classiques tels que le zircon, la titanite et des oxydes de Fe-Ti. Il est important de noter que le critère chimique d'hyperalcalinité n'est pas suffisant pour distinguer les roches agpaïtiques des roches miaskitiques puisque WALLACE et al. (1990) ont rapporté le cas de deux syénites à néphéline ayant un indice d'agpaïcité de 1,09 mais l'une contenait du zircon et de la biotite, des minéraux typiquement miaskitique alors que l'autre possédait un assemblage agpaïtique à arfvedsonite, ægyrine et eudialyte. Cela montre que la cristallisation de l'un ou de l'autre type de roche dépend de facteurs autres que la simple composition du magma.

Les magmas agpaïtiques sont caractérisées par un enrichissement extrême en éléments rares tels que Li, Be, Nb, Ta, TR, Zr, Th et en volatils, principalement F et Cl. Ils cristallisent sur de grands intervalles de température et leurs températures de solidus peuvent descendre jusqu'à 500-400 °C. Ils se forment par différenciation extrême d'un magma parent mafique dans des conditions de faible fugacité en oxygène (MARKL, MARKS et FROST, 2010). Dans ces conditions, la phase fluide associée est souvent riche en  $\text{CH}_4$  au lieu des fluides à  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  habituellement associés à des roches formées dans

---

des conditions moins réductrices. Cette particularité permet à ces magmas de s'enrichir fortement en Na, F et Cl et autres éléments volatils au cours de la différenciation puisque qu'aucune phase fluide ne s'exsolvait du magma, emportant avec elle les éléments rares. La solubilité des HFSE tels que Ti et Zr étant particulièrement élevée dans les magmas riches en Na, F et Cl, les concentrations en HFSE atteignent des niveaux assez élevés pour que des minéraux agpaïtiques (zirconsilicates complexes) puissent cristalliser. C'est ce qu'on observe par exemple dans les complexes d'Ilímaussaq et de Khibina-Lovozero.

La formation de gisement magmatique économique ne peut se faire que par concentration des minéraux agpaïtiques dans des volumes restreints. Cette concentration peut se faire naturellement au sein de la chambre magmatique par cristallisation fractionnée et séparation gravitaire. Ce processus est à l'origine de la formation de roche à texture cumulative où la concentration modale en minéraux agpaïtiques peut atteindre des proportions très élevées. C'est ce type de mécanisme qui a permis par exemple la formation des [lujavrites](#) et des [kakortokites](#), roches décrites dans le complexe d'Ilímaussaq, qui contiennent les gisements magmatiques à métaux rares actuellement explorés.

### 3.1.2. Des pegmatites

La différenciation extrême des roches agpaïtiques et miaskitiques est souvent à l'origine de magmas très évolués qui en cristallisant vont donner naissance à des pegmatites. La présence de pegmatites est signalée dans de nombreux complexes alcalins. Cristallisées à partir de magmas résiduels, elles représentent généralement des volumes de roche très faibles en comparaison des autres roches des complexes alcalins. On les trouve sous forme de filons, parfois dans les zones internes mais le plus souvent sur les bordures externes des complexes. L'une des particularités des pegmatites vient de la diversité remarquable de textures qu'elles peuvent prendre. Elles sont surtout connues pour la très grande taille de certains de leurs cristaux (parfois métriques) mais leur définition comprend également les roches à textures hétérogènes, où texture aplitique (cristaux équi-granulaires de petites tailles) et pegmatitique (cristaux très grands) sont associés au sein d'une même roche.

La classification des pegmatites actuellement utilisée a été établie par ČERNÝ et ERCIT (2005) et se base sur deux concepts : l'environnement géologique et la pétrogénétique. Le concept d'environnement géologique mène à cinq classes de pegmatites granitiques (Fig. 3.1). Ces classes sont reprises du travail de Ginsburg (1984) qui s'était basé sur les conditions de pression et température qui caractérisent les roches encaissantes mais ne représentent pas forcément les conditions de cristallisation des pegmatites. Ces classes sont ensuite subdivisées en sous-classes, puis types et sous-types à partir de leurs caractéristiques géochimiques, de leurs assemblages minéralogiques et de leurs conditions de cristallisation. Le deuxième concept est pétrogénétique et ne s'applique que pour les pegmatites dérivées d'une source plutonique par différenciation magmatique (i.e., les classes à élément-rare et miarolitique). Sur une base pétrogénétique, les pegmatites sont divisées en deux grandes familles : LCT pour lithium, césium et tantale et NYF pour niobium, yttrium (et TR) et fluor. Ces deux groupes d'éléments s'enrichissent nettement lors des processus de différenciation qui conduisent à la formation de ces deux familles. Les pegmatites de la famille LCT dérivent de granites peralumineux de type-S, I ou

de type intermédiaire S+I, et leur nature peralumineuse s'exprime par la cristallisation de muscovite, tourmaline et grenat de type spessartine. En plus du Li, Cs et Ta, elles sont enrichies en Li, Cs, Ta, Be, B, F, P, Mn, Ga, Rb, Nb, Sn et Hf. Les pegmatites de la famille NYF sont issues de la différenciation de granite de type-A (aussi appelé granite anorogénique). Elles possèdent une minéralogie typiquement alcaline marquée par la présence de pyroxène et d'amphibole sodiques. Elles sont enrichies en éléments que l'on retrouve associées aux roches alcalines très différenciées tels que les HFSE (Nb, Y, TR et Zr), F, Be et Sc. Elles se distinguent cependant par un appauvrissement extrême en P (alors que les syénites et les roches agpaïtiques sont enrichies en P) et par un enrichissement en TR lourdes par rapport aux TR légères. Les caractéristiques des pegmatites décrites dans les différents complexes alcalins de la section précédente semble correspondre en terme de composition minéralogique et géochimique à la famille NYF.

S'il existe aujourd'hui un consensus autour de l'origine des pegmatites, il n'en est pas de même concernant leur mode de formation. Le premier modèle à avoir été proposé est celui de JAHNS et BURNHAM (1969) qui considèrent que la transition d'une texture granitique vers une texture aplitique-pegmatitique résulte de la saturation en H<sub>2</sub>O du magma granitique et de l'exsolution d'une phase fluide. Leur modèle était essentiellement basé sur des observations d'échantillons naturelles et très peu d'expérimentation ont été menées pour essayer de reproduire les textures des pegmatites en présence d'une phase fluide.

LONDON (2008), en se basant essentiellement sur un travail expérimental, a totalement revisité ce modèle et en a proposé un nouveau qui ne nécessite à aucun moment l'intervention d'un fluide. Selon lui, dans les conditions de pression et de température de formation des pegmatites, la capacité des fluides à transporter les éléments en solution est bien trop faible pour expliquer la formation des cristaux de grande taille typiques des pegmatites. D'après son modèle, les textures hétérogènes aplitiques et les croissances unidirectionnelles des cristaux seraient contrôlées par les effets de surfusion du magma, i.e. qui commence à cristalliser plusieurs dizaines de degrés en dessous de sa température de liquidus. Les textures à cristaux de grande taille résulteraient de l'accumulation d'éléments fluants (F, B, P) dans une couche limite au front de croissance des cristaux et favoriseraient la diffusion d'éléments dans le magma.

THOMAS et al. (2012) considèrent qu'il n'existe pas un modèle unique qui puisse expliquer la formation des pegmatites mais que plusieurs mécanismes interviennent séparément ou simultanément. En se basant sur l'étude d'un grand nombre d'inclusions fluides

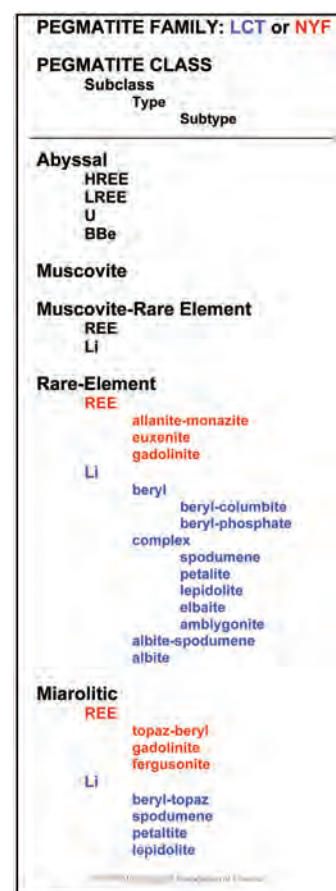


Fig. 3.1.: Classification des pegmatites d'après ČERNÝ et ERCIT (2005). Cette figure est reprise de LONDON (2008).

---

et d'inclusions vitreuses associées à différentes familles de pegmatites, ils montrent que la nature des fluants est bien plus variée que ceux qui sont utilisés dans les expériences de London. La composition des inclusions vitreuses est répartie en deux types principaux : (1) un liquide silicaté peralumineux pauvre en  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\sim 11\%$ ) et un liquide silicaté alcalin très riche en  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\sim 26\%$  et jusqu'à  $50\%$ ). Ces deux compositions seraient deux fractions immiscibles issues d'un magma parent extrêmement riche en  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 3.2. Les minéralisations d'origine hydrothermale

Les minéralisations de type hydrothermale résultent de la précipitation de phases minérales à partir d'un fluide. Ce fluide dont l'origine peut être magmatique, métamorphique ou météorique, transporte les éléments en solution sous différentes formes. Les éléments peuvent être directement issus du magma ou peuvent provenir de la dissolution de minéraux primaires entraînant leur mise en solution. La quantité maximale de métal dissous que le fluide peut transporter dépend de la solubilité du métal. Sous forme ionique simple ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Au}^+$ ), la solubilité des métaux est trop basse pour qu'ils soient transportés dans des quantités suffisantes pour former des gisements métalliques (BARNES, 1997). Pour atteindre les solubilités nécessaires à la formation de gisements, les métaux doivent former des complexes en se combinant avec une ou plusieurs espèces anioniques ou neutres appelées ligands. Des changements dans les conditions physico-chimiques (température, pH, activité d'une espèce chimique) entraînent la destruction des complexes et la formation de dépôt métallique. Le comportement des métaux rares en solution est directement lié à leur potentiel ionique. Sous forme ionique, les HFSE et TR sont considérés comme des cations « durs » (PEARSON, 1963) et vont donc former des complexes forts avec des ligands « durs » tels que  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  et  $\text{F}^-$ . Ils formeront des complexes plus faibles avec des carbonates, des phosphates et des sulfates. Les complexes formés avec les ligands « borderline » (e.g.  $\text{Cl}^-$ ) et les ligands mous (e.g.  $\text{HS}^-$ ) sont beaucoup plus faibles.

En 2005, S. A. WOOD réalise une revue de la littérature sur la géochimie aqueuse du Zr, Hf, Nb et Ta (S. A. WOOD, 2005). Malgré le manque évident de données sur le sujet, il note que la solubilité des minéraux contenant ces métaux augmente de manière considérable lorsque l'activité du fluorure ( $\text{F}^-$ ) augmente grâce à la formation de fluoro-complexes très stables. Il constate également que la solubilité de ces minéraux varie avec le pH ; ceux à Nb et Ta augmente dans les fluides fortement alcalins (pH élevé) alors que la solubilité des minéraux à Zr peut être très élevée dans des conditions de pH très faible. MIGDISOV, WILLIAMS-JONES et al. (2011) ont étudié la solubilité de la baddeleyite dans des solutions aqueuses à HF à des températures allant jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  et des pressions allant jusqu'à 700 bar. Les résultats indiqueraient que le Zr est transporté sous forme d'espèces hydroxylo-fluorés  $\text{ZrF}(\text{OH})_3^\circ$  et  $\text{ZrF}_2(\text{OH})_2^\circ$  plutôt que sous des formes plus simples telles que  $\text{ZrF}^{3+}$ – $\text{ZrF}_6^{2-}$ . WILKE et al. (2012) ont montré que la solubilité du zircon augmente fortement dans les fluides riches en silice et en alcalins contenant les composés  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  ou  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . AYERS et al. (2012) se sont intéressés à la solubilité du zircon dans les fluides alcalins dans des conditions de croûte supérieure



(0,2 GPa ; 450-750 °C). D'après leurs résultats, la solubilité du zircon augmente avec la concentration en NaOH (pH plus élevé). De plus, lorsque l'activité de la silice est faible, le Zr aura tendance à former des complexes hydroxylés  $[\text{Zr}(\text{OH})^{5-}]$  augmentant ainsi la solubilité des minéraux riche en Zr. Enfin, ils suggèrent que la solubilité du zircon dans les fluides alcalins augmente avec la concentration en silice.

Le comportement des TR en solution a fait l'objet de nombreux travaux depuis les années 1990. Avant les années 2000, les données thermodynamiques sur le comportement des TR en solution étaient essentiellement disponibles dans des conditions standards (25 °C, 1 bar). Le manque de données expérimentales a amené plusieurs auteurs à prédire de manière théorique la spéciation des TR à haute pression et haute température en se basant sur les données thermodynamiques mesurées dans des conditions standards (S. A. WOOD, 1990 ; HAAS et al., 1995). Leur modèle respecte la loi de Pearson et prédit que les TR formeront les complexes les plus forts avec des ligands forts tels que  $\text{F}^-$  et que la stabilité des complexes augmente d'autant plus que le numéro atomique de l'espèce est élevée (les complexes de TR lourdes seront plus stables que les complexes de TR légères). En 2003, S.A. Wood passe en revue les différents travaux expérimentaux réalisés sur la géochimie hydrothermale des TR et note que les prédictions basées sur les conditions standards sont souvent en désaccord avec les données expérimentales (S. A. WOOD, 2003). Les études menées depuis 2003 vont également dans ce sens. Aujourd'hui, les données expérimentales à haute pression et haute température sont disponibles pour les acéto-, sulfato-, fluoro-, chloro- et hydroxo-complexes de TR, mais seulement pour certaines d'entre elles, en particulier le Nd. Un groupe de chercheur dirigé par Migdisov et Williams-Jones a mené de nombreuses études depuis une quinzaine d'années sur la spéciation des TR dans des solutions aqueuses à  $\text{F}^-$  et  $\text{Cl}^-$  à haute température (jusqu'à 300 °C) et haute pression (jusqu'à 100 bars). Les résultats expérimentaux de cette équipe contredisent les prédictions théoriques sur plusieurs points : (1) la stabilité des fluoro-complexes de Nd à haute température n'est pas aussi élevée que le modèle théorique le prédit et par conséquent, la solubilité des fluoro-complexes de Nd est plus basse que celle prédite par les données thermodynamiques (MIGDISOV et WILLIAMS-JONES, 2007) ; (2) à haute température (au-dessus de 150 °C), les fluoro-complexes de TR légères ( $\text{LREEF}^{2+}$ ) sont plus stables que ceux de TR lourdes ( $\text{HREEF}^{2+}$ ) et ce d'autant plus que la température est élevée. Ce comportement est également valable pour les chloro-complexes de TR (MIGDISOV et WILLIAMS-JONES, 2009). Williams-Jones et ses coauteurs attribue ce comportement en apparence contradictoire avec la loi de Pearson à la chute de la constante diélectrique de l'eau avec l'augmentation de la température (WILLIAMS-JONES et al., 2012).

## **Deuxième partie .**

### **Le magmatisme alcalin à Madagascar : l'exemple du complexe d'Ambohimirahavavy**





## 4. Le magmatisme alcalin cénozoïque au nord de Madagascar

### Sommaire

<b>4.1. Généralités sur le magmatisme alcalin</b>	<b>33</b>
4.1.1. Cadre tectonique	33
4.1.2. Origine des magmas alcalins	35
<b>4.2. Le magmatisme alcalin de Madagascar</b>	<b>36</b>
4.2.1. Grands traits de la géologie de l'île de Madagascar	36
4.2.2. Le magmatisme à Madagascar	37
4.2.3. La région volcanique du massif d'Ambre	40
4.2.4. L'île de Nosy Be	46
4.2.5. Le massif de Maromokotra	48
4.2.6. La province pétrographique d'Ampasindava	50

### 4.1. Généralités sur le magmatisme alcalin

#### 4.1.1. Cadre tectonique

Le magmatisme alcalin est présent dans des contextes tectoniques très variés, à la fois en domaine océanique et continental. En domaine océanique, le magmatisme alcalin s'exprime au niveau des îles océaniques, comme par exemple sur l'archipel d'Hawaï dans l'océan Pacifique, sur les îles Canaries et les îles du Cap vert dans l'océan Atlantique nord, sur l'île de Tristan da Cunha et sur l'île de Gough dans l'océan Atlantique sud et enfin, sur les îles Kerguelen dans l'océan Indien. Dans certains cas, le volcanisme alcalin ne représente qu'une partie infime du volume totale de roches émises (moins de 5 % dans le cas de l'archipel d'Hawaï).

En domaine continental, le volcanisme alcalin est le plus souvent associé à des structures tectoniques majeures en extension, s'exprimant en surface par la formation de fossés d'effondrements (rifts) dont les dimensions peuvent atteindre quelques kilomètres de large pour plusieurs centaines de kilomètres de long. Les exemples les plus importants sont le rift est-africain, le graben d'Oslo et le rift du Gardar au sud du Groenland. Les plus gros volumes de roches alcalines sont actuellement localisés dans le système de rift est-africain qui s'étend de la mer rouge jusqu'à la Tanzanie (Fig. 4.1). Le rift est-africain est divisé en deux branches principales, la branche orientale elle-même subdivisée en rift éthiopien

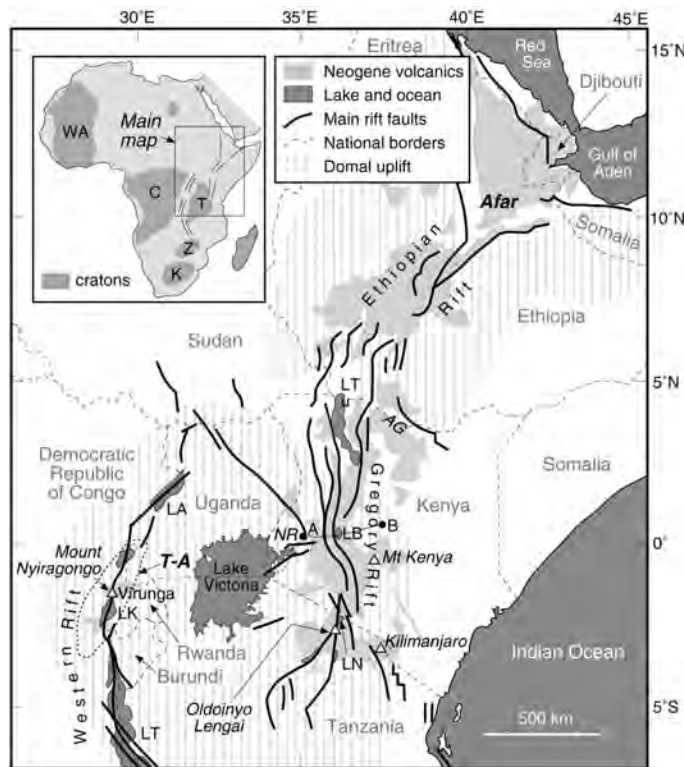


Fig. 4.1.: Carte du rift est-africain montrant les branches Ouest, Est (Gregory) et Éthiopien du rift. Les failles principales sont indiquées par les traits noirs épais, et le domaine hachuré en gris représente la zone de bombement dépassant l'altitude 1200 m (d'après CHOROWICZ, 2005, modifiée par GILL, 2010).

au nord et rift de Grégory (ou rift Kenyan) au sud et la branche occidentale appelée rift Ouest. La formation du rift Grégory s'étend sur une période de 30 Ma (BAKER, 1987) et comprend un stade pré-rift avec formation d'un bassin peu profond (30-12 Ma), un stade de demi-graben (12-4 Ma) et un stade de graben complet (4-0 Ma). Au cours de ces 30 Ma, la nature du volcanisme associé montre une évolution spatiale et temporelle :

- (1) Le volcanisme est à la fois plus volumineux et plus précoce au nord qu'au sud ;
- (2) au nord, le volcanisme localisé sur les flancs a tendance à être plus sous saturé en silice que le volcanisme situé dans le graben ;
- (3) avec le temps, le volcanisme est de moins en moins sous saturé en silice ;
- (4) le volcanisme migre progressivement vers l'est ;
- (5) le volcanisme mixte (association des faciès sous- et sursaturés) est localisé à l'est du rift.

Dans certaines régions, la répartition des centres volcaniques alcalins suggère que la mise en place de ces derniers est contrôlée par une structure tectonique régionale bien qu'en surface, aucun indice clair de cette activité tectonique ne soit visible. C'est le cas de la chaîne de volcans localisée au Cameroun, appelée la « ligne chaude du Cameroun » qui s'étend sur plus de 1600 km de long selon une direction nord-est de l'île Pagalù dans le golfe de Guinée jusqu'au lac Tchad, le long de la bordure nord-ouest du craton du Congo (Fig. 4.2). Elle représente un exemple unique de province volcanique alcaline intraplaque active située à la fois en domaine continental (Cameroun et Nigeria) et océanique (Golfe de Guinée) (FITTON, 1987 ; DERUELLE et al., 2007). L'activité volcanique a débuté au nord-est de la ligne, dans la région du lac Tchad au Crétacé, il y a environ 69 Ma et se poursuit encore actuellement au Mont Cameroun. La répartition des âges n'est pas compatible avec le modèle de migration de plaque au-dessus d'un point chaud. FITTON

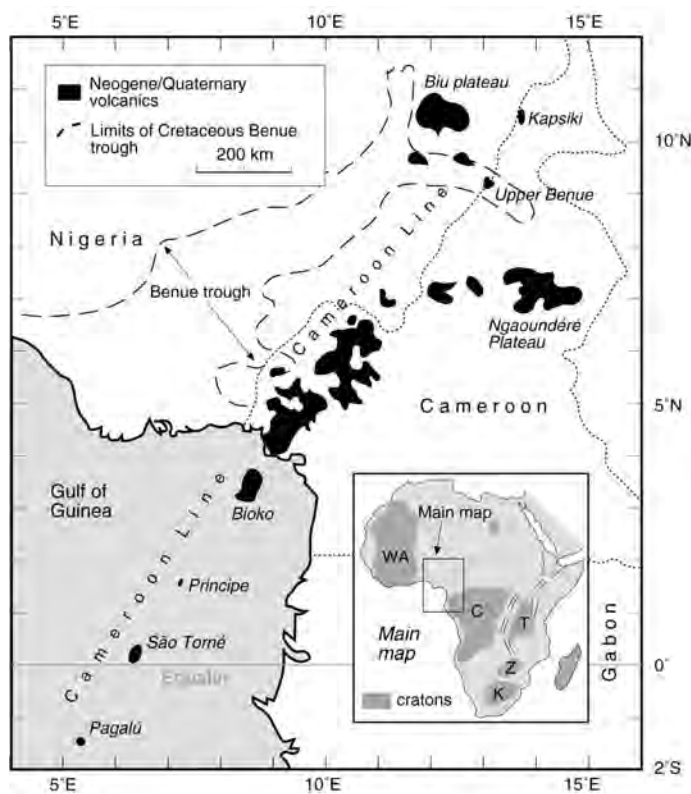


Fig. 4.2.: Carte de l'ouest de l'Afrique Centrale montrant la répartition des roches volcaniques de la « ligne chaude du Cameroun », d'après FITTON (1987) modifiée par GILL (2010). Le cartouche montre la localisation de la zone sur la carte de l'Afrique.

(1987) note l'absence de structure en graben et rapproche la forme en Y et les dimensions de la ligne chaude du Cameroun avec celle du rift crétaé voisin du Benue et suggère un lien génétique entre les deux. Dans une étude plus récente, DERUELLE et al. (2007) propose l'hypothèse d'une « ligne chaude » asthénosphérique à l'origine d'un bombement crustal et de sa fusion adiabatique. La remontée de magma provoquerait la réactivation de fractures lithosphériques préexistantes.

Les roches alcalines peuvent également être associées aux zones de subduction. Il s'agit en général de roches volcaniques particulièrement riches en potassium que l'on trouve au niveau des îles d'arc océanique et des arcs continentaux.

#### 4.1.2. Origine des magmas alcalins

Expliquer l'origine des magmas alcalins dans une telle diversité d'environnements tectoniques est l'un des défis majeur de la pétrologie du XXI<sup>e</sup> siècle. Que ce soit en domaine continental ou océanique, les roches alcalines partagent des caractéristiques communes. La plus évidente est sans doute leur niveau d'enrichissement élevé en éléments incompatibles par rapport aux roches sub-alcalines, expliqué par un degré de fusion partielle plus faible d'une source asthénosphérique profonde. Cependant, un faible degré de fusion partielle de la source ne permet pas d'expliquer à lui seul les concentrations en éléments incompatibles de certaines roches alcalines. Pour résoudre ce problème, les pétrologues ont suggéré qu'au cours de son ascension, le magma pourrait interagir avec le manteau lithosphérique sub-continental, préalablement métasomatisé et enrichi en

éléments incompatibles.

Dans de nombreux complexes alcalins, les observations de terrains et données expérimentales convergent et montrent que la plupart des roches alcalines cristallisent à partir de magmas mantelliques évolués (LARSEN et SØRENSEN, 1987; KRAMM et KOGARKO, 1994; MARKS, HALAMA et al., 2004). La présence d'anomalie négative en Eu dans les profils des TR en accord avec le fractionnement massif de plagioclase corroborerait ce processus de cristallisation fractionnée. Cependant, l'absence de cette anomalie dans certaines roches alcalines sous-saturées (par exemple dans les syénites à néphéline du complexe de Lovozero) remettrait en question ce mécanisme et indiquerait plutôt une origine crustale.

## 4.2. Le magmatisme alcalin de Madagascar

### 4.2.1. Grands traits de la géologie de l'île de Madagascar

La géologie de l'île de Madagascar a été mise à jour ces dernières années grâce aux nombreux travaux réalisés dans le cadre du PGRM avec le soutien financier de la Banque Mondiale. L'ensemble des résultats obtenus a fait l'objet d'une synthèse à l'échelle 1/1 000 000 couvrant l'ensemble du pays (TUCKER et al., 2012) accompagnée d'une nouvelle carte géologique (ROIG et al., 2012). Madagascar peut être divisée en deux grands ensembles : les deux tiers est de l'île sont constitués par des roches précambriennes qui forme ce que l'on appelle « le socle Précambrien » alors que sur le tiers ouest, au sud, et dans une moindre mesure au nord et à l'est, ce socle Précambrien est recouvert par des formations sédimentaires et volcaniques couvrant la période du Carbonifère à l'actuel. Le socle Précambrien est constitué par un assemblage de 6 grands domaines géodynamiques (deux sont subdivisés en sous-domaines), les domaines de Bemarivo, d'Antananarivo, d'Antongil-Masora, d'Ikalavavony, d'Anosy-Androyen et du Vohibory (Fig. 4.3; TUCKER et al., 2012). Chaque domaine est défini par des suites distinctes de roches magmatiques métamorphisées et de groupes métasédimentaires, et par une histoire unique de reprise tectono-métamorphique à l'Archéen ou au Paléoproterozoïque. Au sein ou entre ces différents domaines, de nombreux batholithes et plutons granitiques du Néoproterozoïque recoupent l'ensemble des formations plus anciennes. Ces domaines sont également traversés par des grandes zones déformées et des cisaillements à pendage très redressés qui s'étendent sur des dizaines voire des centaines de kilomètres. Ces zones de déformations témoignent du raccourcissement à la fin du Néoproterozoïque et au début du Cambrien lors de la formation du Gondwana.

Le socle Précambrien est vu comme une extension du Craton du Greater Dharwar en Inde, accréte au Néoarchéen, représenté par les domaines d'Antongil-Masora et d'Antananarivo sur lesquels trois ensembles exotiques, les domaines du Vohibory, d'Anosy-Androyen et de Bemarivo sont venus s'accréter au cours du Protérozoïque. Madagascar était alors situé au cœur du supercontinent Gondwana. À l'échelle des temps géologiques, l'individualisation de l'île intervient récemment. Lors de la dislocation du Gondwana, Madagascar s'est dans un premier temps séparé de l'Afrique il y a 160 Ma,

---

puis de l'Antarctique il y a environ 140 Ma et enfin de l'Inde 50 millions d'années plus tard. Cette dislocation est responsable de l'épisode magmatique majeur qui a affecté l'île au Crétacé, à l'origine d'immenses épanchements basaltiques qui affleurent le long des côtes malgaches. La dislocation du Gondwana est également à l'origine de l'apparition de trois grands bassins sédimentaires : (i) le bassin d'Ambilobe au nord, (ii) le bassin de Mahajanga le long de la côte nord-ouest, et (iii) le grand bassin de Morondava sur la côte ouest (Fig. 4.3).

## 4.2.2. Le magmatisme à Madagascar

A Madagascar, les roches ignées du Phanérozoïque se sont mises en place à deux périodes distinctes, au Crétacé et durant le Cénozoïque (Fig. 4.4) :

1. Les roches magmatiques crétacées affleurent de manière discontinue le long des côtes est et ouest de l'île ainsi que sur les hauts plateaux de l'intérieur. Elles forment de grandes coulées d'une suite bimodale de basalte tholéitique et de rhyodacite. La grande majorité de ces laves se sont mises en place au Crétacé supérieur (Albien et Turonien) lors de la séparation de l'Inde et de Madagascar.
2. Les roches ignées cénozoïques sont rassemblées dans deux provinces : (i) la province centrale inclut les centres éruptifs de l'Itasy et d'Ankaratra, et (ii) la province nord détaillée dans la suite de ce manuscrit. Signalons également la présence de roches volcaniques cénozoïques sur la bordure orientale de l'île, dans la région du Lac Alaotra et dans le massif de Takarindiona. Le magmatisme cénozoïque est largement dominé par des roches d'affinité alcaline, affleurant soit dans des massifs volcaniques sous forme de coulées ou d'intrusions subvolcaniques, soit dans des complexes alcalins dominés par des roches intrusives mises en place à plus grande profondeur.

Le magmatisme cénozoïque au nord de Madagascar se concentre essentiellement sur la pointe nord de l'île, dans la région du Massif d'Ambre, sur la bordure orientale de l'île, entre les régions du massif d'Ambre et la péninsule d'Ampasindava, et à l'intérieur des terres, le long d'un axe orienté au NO-SE reliant la péninsule d'Ampasindava à la baie d'Antongil (Fig. 4.5). Les premières descriptions des roches de la région nous sont rapportées par A. Lacroix au début du XX<sup>e</sup> siècle. Elles s'intègrent dans un travail considérable intitulé « Minéralogie de Madagascar » rédigé en trois volumes dans lequel A. Lacroix fournit une première esquisse géologique de l'île (LACROIX, 1922a,b, 1923). Plus tard, Henri Bésairie réalisera la première carte géologique de l'ensemble de l'île (BÉSAIRIE, 1964). Nombre de leurs descriptions et travaux cartographiques ont été utilisés et repris pour réaliser la nouvelle carte géologique de Madagascar au 1/ 1 000 000 (ROIG et al., 2012).

Tous les massifs volcaniques et intrusifs cénozoïques du nord de Madagascar sont décrits de manière succincte dans le rapport du British Geological Survey (2008) dans lequel pas moins de trente huit massifs ont été répertoriés (Fig. 4.5). Seul un petit nombre d'entre eux ont fait l'objet d'études détaillées, en particulier le massif d'Ambre, l'île de



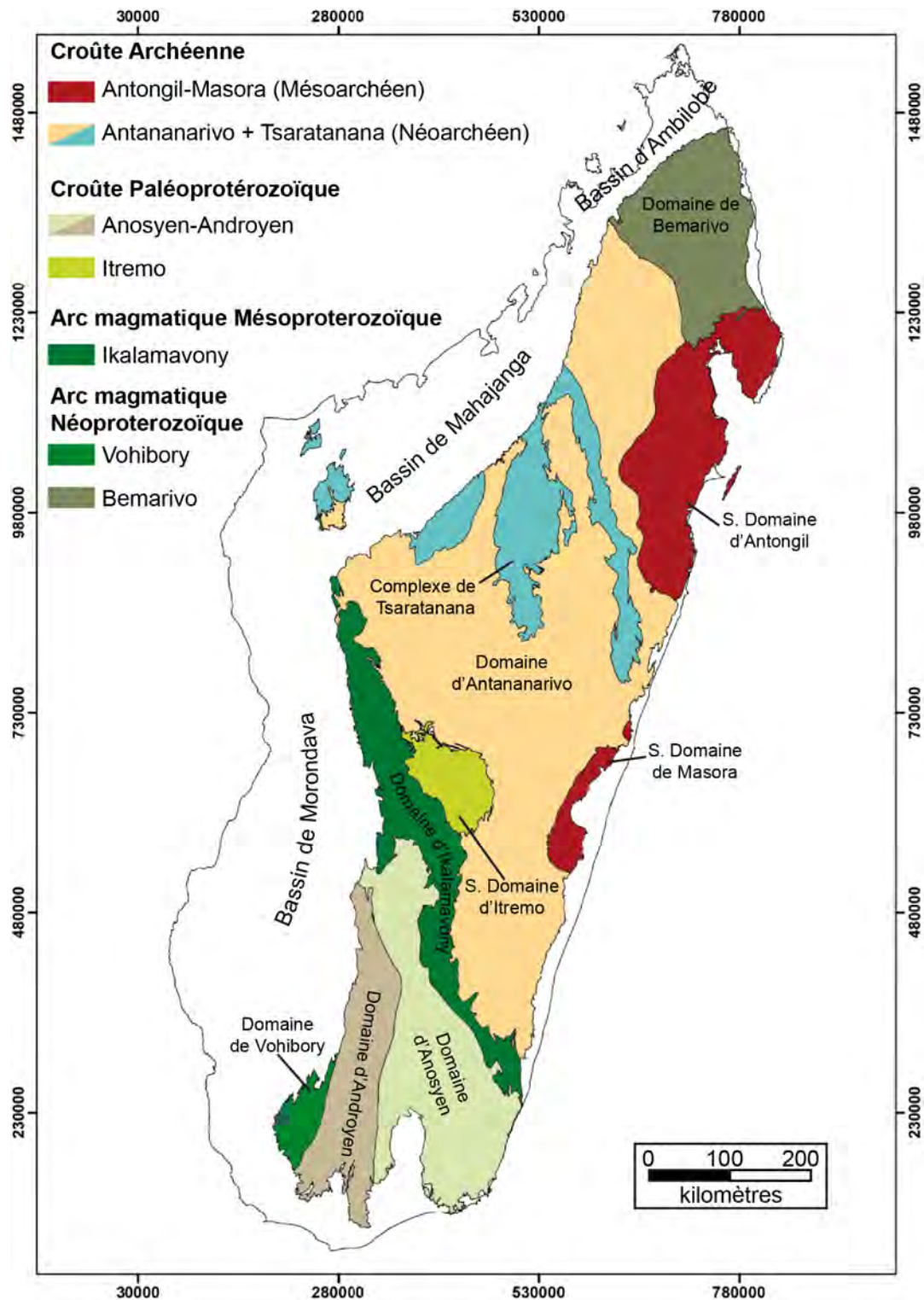


Fig. 4.3.: Carte géologique schématisée montrant les grands domaines géologiques de Madagascar définis d'après les résultats des recherches menées par le PGRM. La carte est reproduite et modifiée d'après TUCKER et al. (2012).

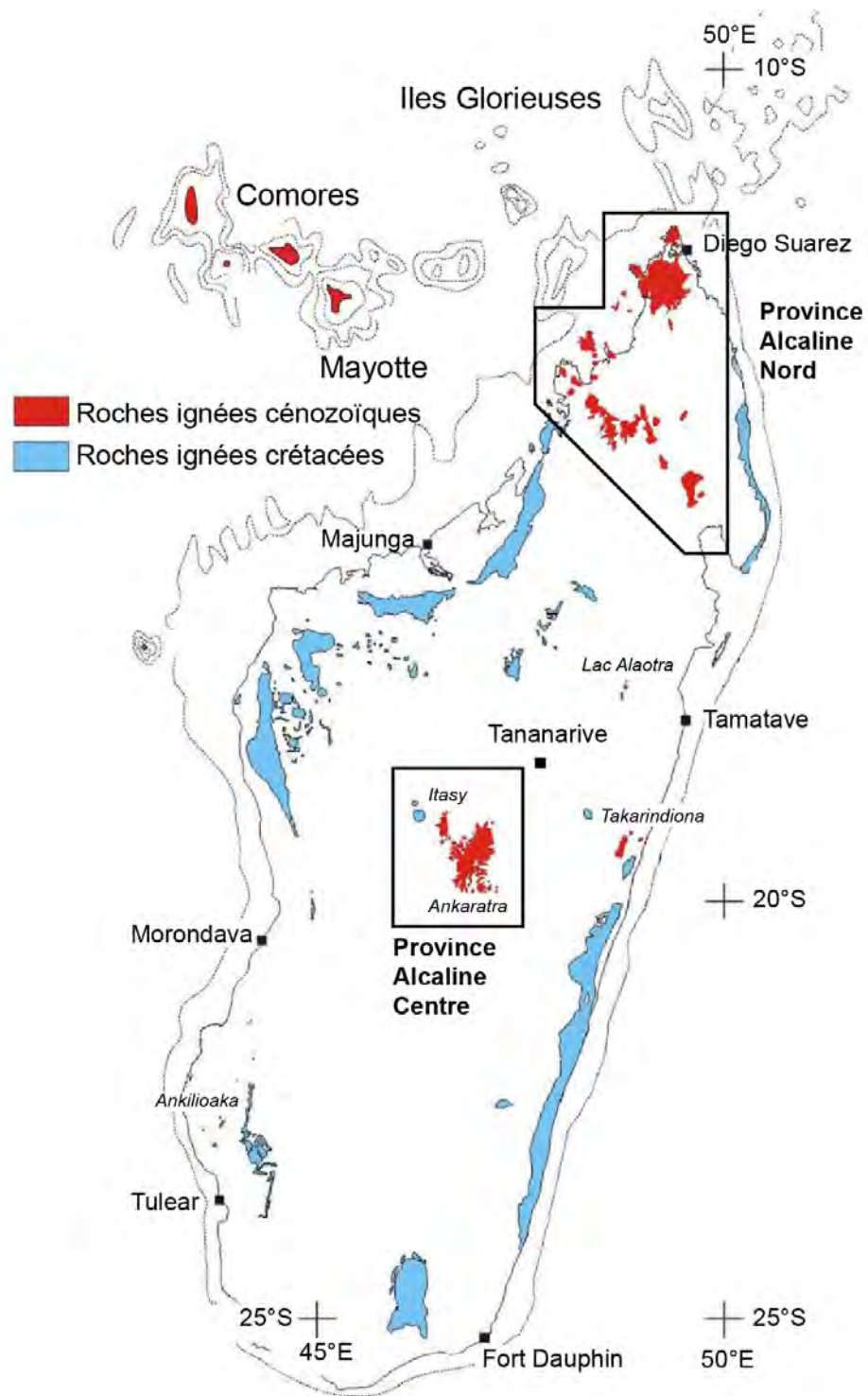


Fig. 4.4.: Carte géologique schématique montrant la répartition des roches ignées crétacées et cénozoïques, tirée et modifiée du rapport du BGS-USGS-GLW (2008).



Nosy Be, le massif de Tsaratanana et le massif d'Ambohimirahavavy qui fait l'objet de ce manuscrit.

EMERICK et DUNCAN (1982; 1983) ont dans un premier temps attribué l'origine du volcanisme cénozoïque alcalin du nord de Madagascar au plume mantellique de l'archipel des Comores situé à 500 km au nord-ouest de Madagascar. De nouvelles datations ont permis de discuter cette hypothèse et de proposer un nouveau modèle dans lequel le volcanisme serait plutôt lié à la réactivation de fractures lithosphériques anciennes (NOUGIER et al., 1986).

Dans la suite de cette section, je décris brièvement les édifices volcaniques et complexes plutoniques d'âge Cénozoïque mis en place dans la région nord de Madagascar.

### 4.2.3. La région volcanique du massif d'Ambre

La région volcanique du massif d'Ambre a été étudiée en détail par Jean-Paul Karche dans le cadre de sa thèse soutenue en 1972. Les descriptions volcanologique et pétrologique qui suivent proviennent en grande partie de son travail (KARCHE, 1972). Des travaux plus récents menés par une équipe italienne viennent compléter ses travaux.

#### 4.2.3.1. Les formations volcaniques

La région volcanique du massif d'Ambre, localisée à l'extrême-Nord de Madagascar s'étend sur une superficie d'environ 5000 km<sup>2</sup>. Elle comprend les formations volcaniques suivantes (Fig. 4.6) :

- dans sa partie centrale, la Montagne d'Ambre, le massif volcanique le plus puissant et le plus étendu (1475 m d'altitude, 3000 km<sup>2</sup> environ).
- à l'ouest, un ensemble volcanique d'environ 200 km<sup>2</sup> comprenant la presqu'île de l'Anorontany à laquelle il faut rattacher l'archipel des Mitsio.
- à l'extrémité nord, la presqu'île du Bobaomby et l'isthme du courrier où les formations volcaniques occupent environ 200 km<sup>2</sup>.

Les premières traces d'un épisode éruptif ont pris place dans des terrains paléocènes. Cependant, l'essentiel de l'activité volcanique se concentre sur une période allant du Miocène supérieur au Quaternaire. Des datations absolues par les méthodes K-Ar et Ar-Ar ont été réalisées dans les trois massifs par plusieurs équipes de chercheurs. Le tableau 4.1 présente l'ensemble des âges obtenus dans la région volcanique du massif d'Ambre. L'âge le plus ancien publié dans cette région (14 Ma) provient d'une coulée d'ignimbrite localisé au nord-ouest du massif d'Ambre. L'âge le plus récent ( $0.83 \pm 0.02$  Ma) a été déterminé par la méthode K-Ar sur une basanite.

Le volcanisme mio-pliocène est largement représenté dans les trois massifs où l'activité semble avoir connu un maximum aux environs de 7-8 Ma. Ils présentent essentiellement les types de roches suivantes (Fig. 4.6) :

- Anorontany-Mitsio : basanite, basalte alcalin, hawaïte, mugéarite, trachyte, trachyte à quartz, phonolite.
- Montagne d'Ambre : basalte alcalin, hawaïte, mugéarite, trachyte, phonolite.
- Bobaomby : basanite, basalte alcalin, téphrite, phonolite.

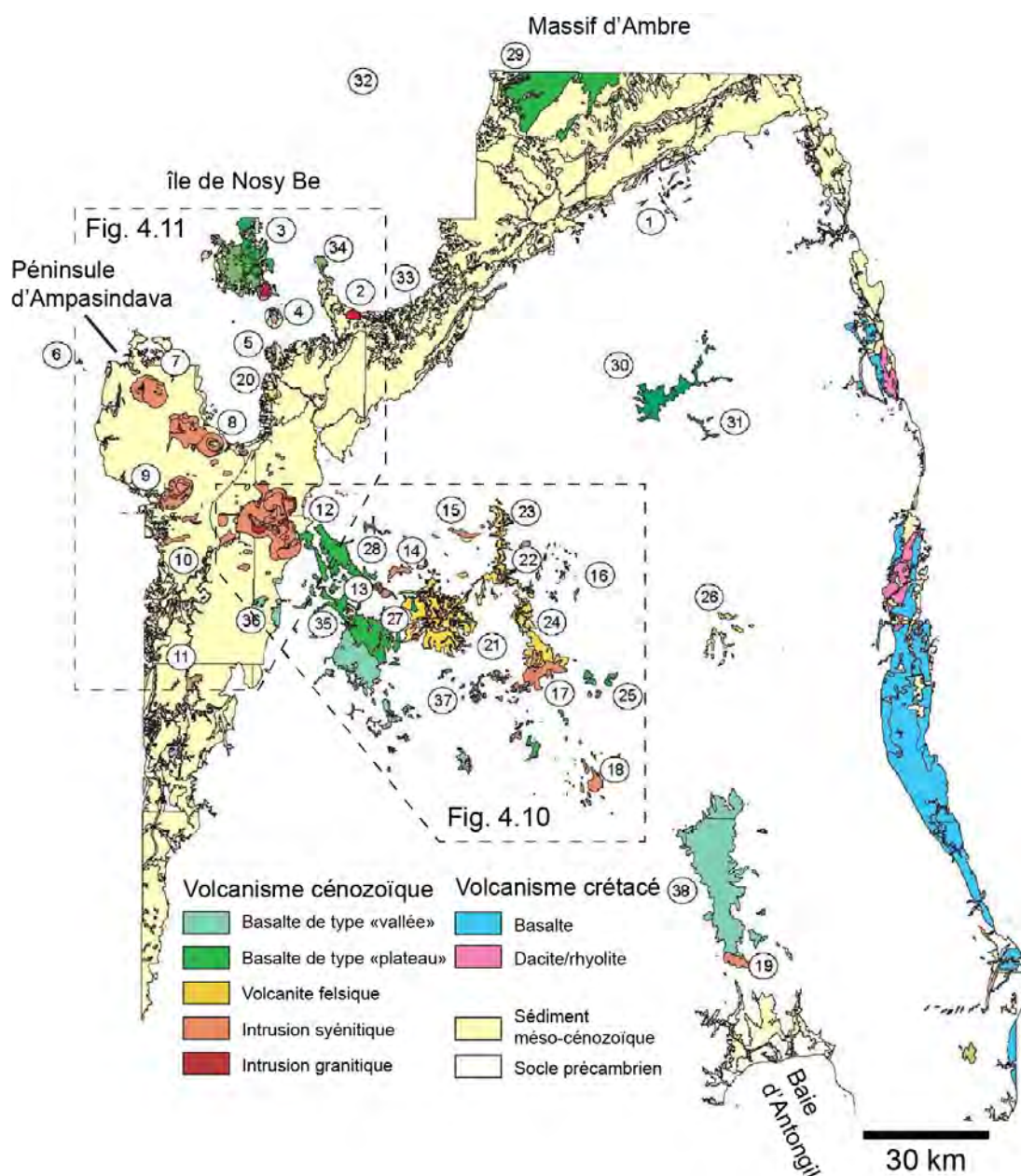


Fig. 4.5.: Carte géologique schématique de la province alcaline nord de Madagascar montrant la répartition des massifs volcaniques ou intrusifs cénozoïques, d'après BGS-USGS-GLW (2008). 1 : Andavakoera, 2 : Ambato, 3 : Nosy Be, 4 : Nosy Komba, 5 : Ankify, 6 : Nosy Iranja, 7 : Andranomatavy, 8 : Ambohimirahavavy, 9 : Bezavona, 10 : Bekitapo-Ankitsika, 11 : Maromandia, 12 : Manongarivo, 13 : Manirenja, 14 : Tananjao, 15 : Andavaka, 16 : Tsaravilona, 17 : Ambatobe sud, 18 : Ambohibory, 19 : Anjanaharibe, 20 : Mont Sambirano, 21 : Ambondrona, 22 : Bengivy, 23 : Maromokotra, 24 : Anjolanga, 25 : Marotolana, 26 : Doany, 27 : Maroangaka, 28 : Bekiraro, 29 : Massif d'Ambre, 30-31 : Sorata-Andravory, 32 : Nosy Mitsio, 33 : Sirana, 34 : Nosy Faly, 35 : Bemanevika, 36 : Bejofo, 37 : Bealanana-Marotolana, 38 : Ankasimbelo.

	Lithologie	Méthode de datation	Âge (Ma)		Référence
Montagne d'Ambre	Ignimbrite	K-Ar	14,05	?	KARCHE, 1972
	Hawaïte	$^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$	12,10	$\pm 0,20$	CUCCINIELLO et al., 2011
	Basalte	$^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$	11,55	$\pm 4,71$	BUCHWALDT, 2006
	Phonolite		6,99	$\pm 0,09$	
	Basanite	K-Ar	0,83	$\pm 0,02$	EMERICK et DUNCAN, 1982
Bobaomby	Phonolite	$^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$	10,56	$\pm 0,09$	CUCCINIELLO et al., 2011
			10,14	$\pm 0,07$	
		K-Ar	9,38	$\pm 0,45$	EMERICK et DUNCAN, 1982
			9,10	$\pm 0,57$	
			7,9		
Nosy Mitsio et Anorontany	Trachyte	K-Ar	9,97	$\pm 0,14$	EMERICK et DUNCAN, 1982
			7,4		KARCHE, 1972
			4,66	$\pm 0,12$	EMERICK et DUNCAN, 1982

Tab. 4.1.: Datations publiées sur la région du massif d'Ambre.

Au nord-ouest de la Montagne d'Ambre affleure également des roches essentiellement pyroclastiques à composition rhyolitique. Les relations de terrain indiquent clairement que ces dernières sont antérieures aux grandes venues basaltiques plio-quaternaire.

Le volcanisme plio-quaternaire se manifeste principalement dans le massif d'Ambre. De type hawaïen fissural, caractérisé par l'épanchement d'énormes coulées de basalte le long d'un axe nord-sud (Fig. 4.6), il aboutit à la formation d'un grand volcan bouclier aplati dont les coulées atteignent l'océan au nord et à l'ouest. En fin d'activité, des manifestations explosives édifient des petits strato-volcans. D'autres plus brutales ouvrent des cratères d'explosion.

#### 4.2.3.2. Pétrologie et géochimie

**Le volcanisme felsique de l'ouest de la Montagne d'Ambre :** Cette série comprend principalement des roches pyroclastiques felsiques (ignimbrites, brèches, tufs), des rhyolites et des microgranites (Fig. 4.6). Karche décrit localement la présence de rhyolites alcalines caractérisées par l'abondance de l'amphibole sodique et des microgranites à orthose, quartz, riébeckite,  $\pm$  aenigmatite,  $\pm$  magnétite,  $\pm$  apatite. Les analyses roches totales des pyroclastites felsiques, des rhyolites et des microgranites sont très proches et ne diffèrent que par la dominance de Na sur K dans certaines rhyolites et les microgranites (Fig. 4.8). Le rapport  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$  est toujours  $> 1$  et le CaO est faible. Les compositions montrent une évolution continue des pyroclastites vers les microgranites avec une augmentation du  $\text{Na}_2\text{O}$  et une diminution du  $\text{SiO}_2$ . D'après Karche, ce volcanisme felsique résulterait de l'anatexie différentielle fractionnée de roches profondes. CUCCINIELLO et al. (2011) suggèrent plutôt une origine par contamination crustale d'un magma mantellique bien qu'aucune analyse isotopique n'ait été effectuée pour confirmer cette hypothèse.



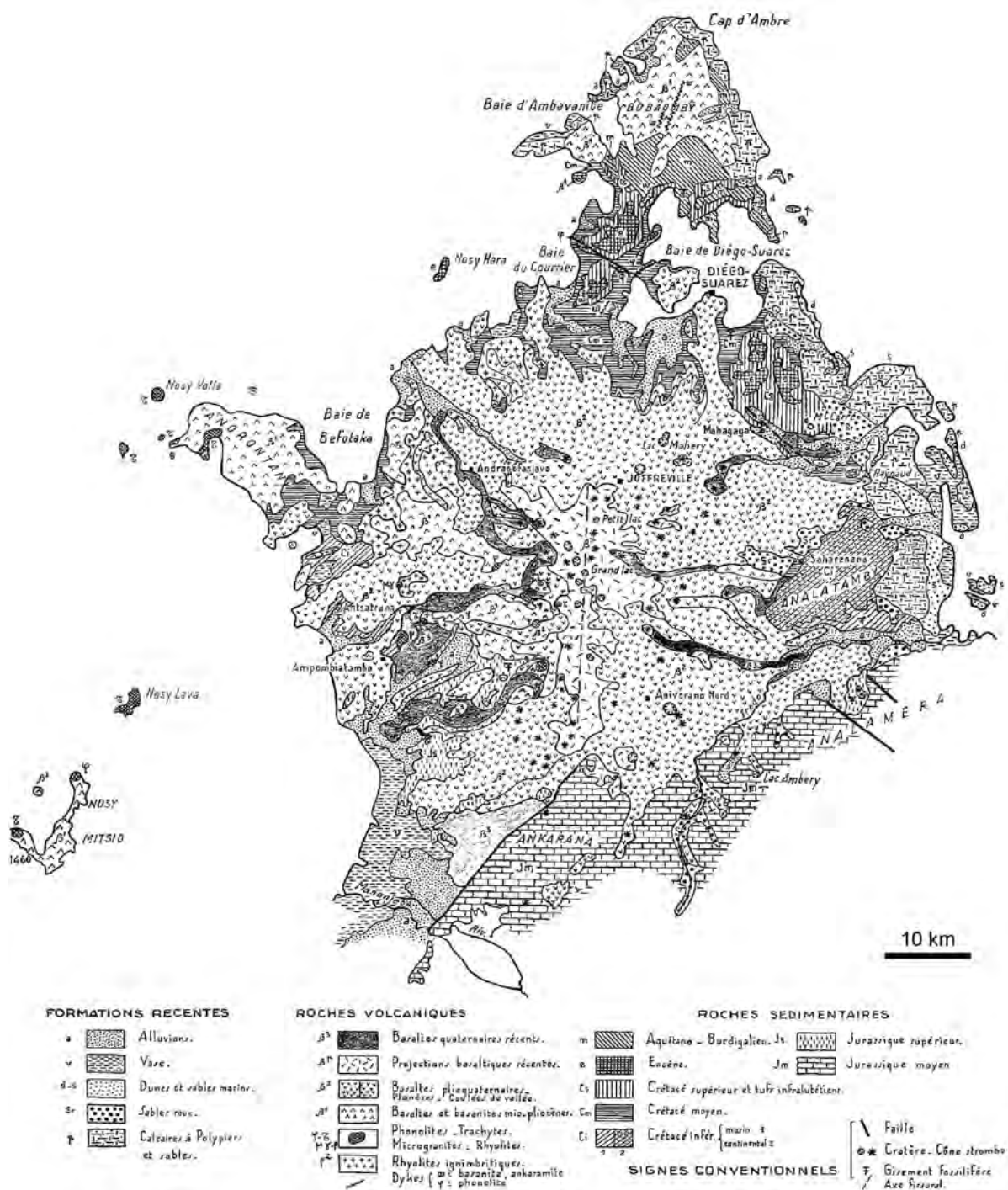


Fig. 4.6.: Carte géologique de la région Nord de Madagascar, d'après KARCHE, 1972.

**La série alcaline mio-pliocène différenciée de l'ouest et du nord de la région :** Cette série comprend un large spectre de composition, dont les termes extrêmes sont d'une part des basanites et des basaltes alcalins, d'autre part des phonolites mais aussi des trachytes alcalins à quartz.

A partir de critères texturaux et minéralogiques, Karche a distingué parmi les roches volcaniques mafiques des ankaramites, des basanites (à augite à cœur vert, à kaersutite), des téphrites, des basaltes alcalins (80 % du volume des émissions), des hawaïtes et des mugéarites. Certaines roches ont des compositions proches des hawaïtes et des mugéarites mais ne possèdent ni l'olivine, ni l'augite titanifère et possèdent une texture trachytique ; ce sont des trachybasaltes et trachyandésites. L'auteur signale également la présence de roches cristallisées à plus grande profondeur à textures microgrenues et grenues, notamment des dolérites et un syénogabbro. Enfin, il existe des roches à textures bréchiques constituées de fragments variés, de verre, de cristaux isolés et d'enclaves. Ces dernières se retrouvent bréchiquement dans les roches basaltiques de l'extrême nord (Bobaomby). Ce sont majoritairement des wehrlites à kaersutite ( $\pm$  plagioclase), des clinopyroxénites ( $\pm$  kaersutite,  $\pm$  magnétite) et des kaersutitites (MELLUSO, MORRA et al., 2007). Karche note également la présence de nodules de roches gabbroïques (à plagioclase, augite titanifère et magnétite). Enfin il existe des enclaves mantelliques de lherzolite à spinelle ( $\pm$  amphibole).

Les minéraux principaux rencontrés dans les laves basaltiques sont l'olivine, le clinopyroxène (augite titanifère mauve parfois à cœur vert), l'amphibole (hornblende basaltique et kaersutite), les plagioclases et les oxydes de Fe-Ti (titanomagnétite et ilménite). À ceux-ci, viennent s'ajouter des quantités mineures de feldspaths alcalins, de néphéline, d'analcime, de biotite et d'apatite.

L'étude chimique des roches volcaniques mafiques mio-pliocène met en évidence leur appartenance à une série alcaline (Fig. 4.7). Selon Karche, la présence d'enclaves de lherzolite à spinelle témoigne de l'origine profonde de ces laves, issues du manteau lithosphérique. Hawaïte et mugéarite seraient issus de la différenciation par cristallisation fractionnée de ce magma mantellique initial.

Parmi les roches volcaniques felsiques, Karche distingue les tinguaïtes (phonolite à microlites d'ægryrine), les phonolites, les trachy-phonolites, les trachytes à quartz et les trachytes calco-alcalines. Le volume des trachytes et phonolites est au plus égal à 4 % du volume des roches basaltiques. Comme pour les roches mafiques, il existe des faciès de roches felsiques de plus grande profondeur de type microsyénite. Phonolites et trachytes montrent localement des enclaves à composition de monchiquite ainsi que des xénocristaux de natures diverses provenant d'anciens basaltes ou de cumulats de différenciation du magma initial entraînés par la lave trachy-phonolitique.

Les laves felsiques possèdent comme minéraux majeurs des feldspaths alcalins, des feldspathoïdes (néphéline essentiellement, sodalite plus rarement) et zéolites, des pyroxènes (augite, augite ægyrinique et ægyrine), des amphiboles (oxyhornblende, arfvedsonite) et de l'aenigmatite. Elles possèdent pour minéraux accessoires de la magnétite, du plagioclase, de la biotite, de l'olivine ferrière, de l'apatite et du sphène.

Les analyses chimiques sur roche totale montrent, qu'en moyenne, au cours de la différenciation, les laves felsiques s'enrichissent davantage en Na<sub>2</sub>O qu'en K<sub>2</sub>O (Fig.

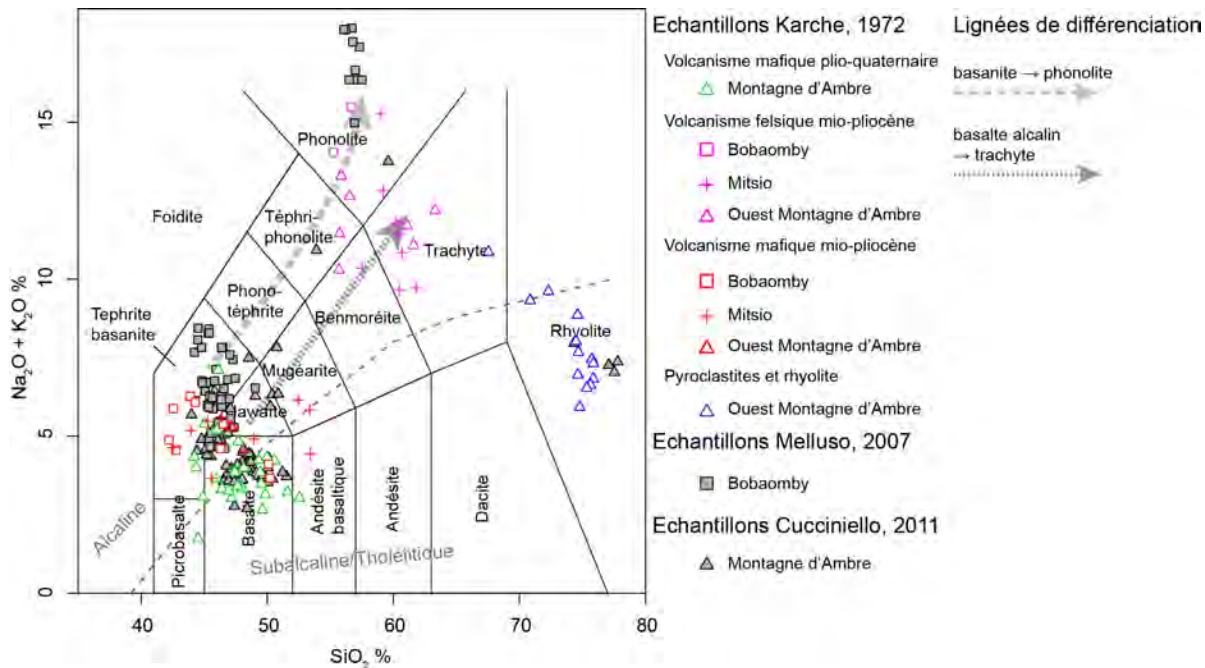


Fig. 4.7.: Roches volcaniques du nord de Madagascar dans le diagramme TAS (LEBAS et al., 1986). Source des données : KARCHÉ, 1972; MELLUSO, MORRA et al., 2007; CUCCINIELLO et al., 2011.

4.8). D'après Karche, tinguaité et trachyte à quartz seraient issus de deux lignées de différenciation distinctes. Les phonolites résulteraient soit de l'évolution de trachytes à néphéline, soit de la différenciation d'une basanite. Il propose donc les deux lignées suivantes :

1. Basanite → Tinguaité-Phonolite
2. Basalte alcalin → Hawaïte-Mugéarite → Trachyte calco-alcalin → Trachyte à néphéline-Phonolite ou Trachyte à quartz

**La série basaltique plio-quaternaire de la Montagne d'Ambre :** Cette série comprend essentiellement des basaltes à olivine largement prédominants et des basanites subordonnées. Karche distingue sur des critères texturaux les types suivants :

- Des roches doléritiques et porphyriques à phénocristaux d'olivine seule, à titanomagnétite et ilménite.
- Des roches à structure microlitique fluidale, à phénocristaux d'augite et olivine, avec titanomagnétite et ilménite.

Dans ces deux types, le plagioclase est rare. A partir des observations de terrain et de la géochimie roche totale, Karche propose une chronologie de mise en place de basaltes différents :

1. mise en place de basaltes faiblement alcalins pauvres en  $K_2O$ , localement à silice normative.

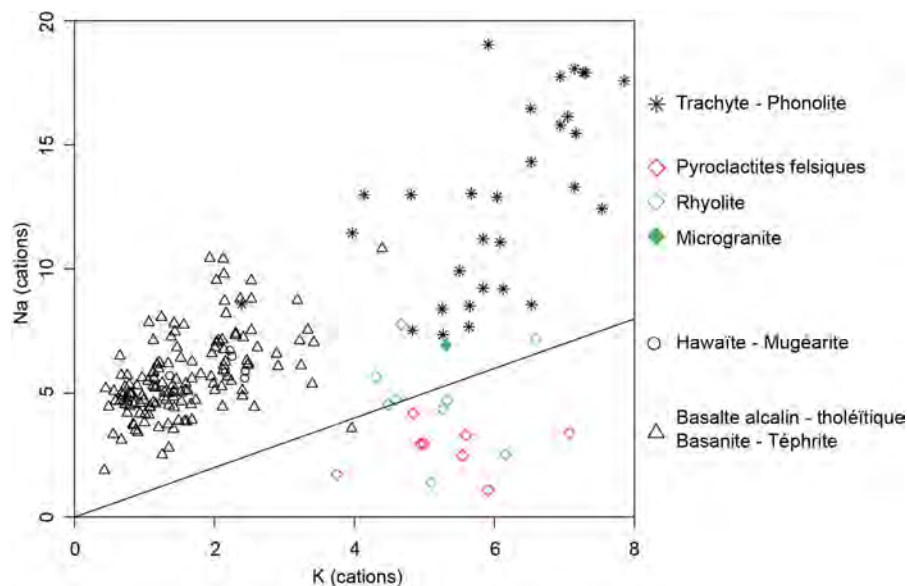


Fig. 4.8.: Teneur en Na en fonction de K (proportion moléculaire) dans les roches volcaniques du nord de Madagascar. Source des données : KARCHE, 1972.

2. mise en place de basaltes alcalins et de basanites plus sous-saturées en  $\text{SiO}_2$  et nettement plus riches en  $\text{K}_2\text{O}$  et dont aucun ne possède de quartz normatif.
3. les dernières coulées représentées soit par des basanites soit par des basaltes faiblement alcalins.

#### 4.2.3.3. Conclusions

D'après l'étude détaillée menée par Karche, les caractéristiques fondamentales de la région volcanique du massif d'Ambre se résument dans la succession de trois grandes séries :

- une série acide, ignimbritique, à composition rhyolitique, mise en place au cours d'une phase d'activité effusive rapide au Paléocène ;
- une série alcaline, sodique à modérément potassique, avec ses deux lignées de différenciation, apparue au Mio-Pliocène lors d'une phase d'activité de type hawaïen, accompagnée de nombreuses extrusions lentes ;
- une série faiblement alcaline à alcaline, peu différenciée, apparue au Plio-Quaternaire, au cours d'un paroxysme hawaïen fissural. Les laves issues de la zone axiale sont essentiellement des basaltes auxquels s'ajoute vers le milieu du Quaternaire un volume restreint de basanites.

#### 4.2.4. L'île de Nosy Be

L'île de Nosy Be, localisée à 20 km au nord-ouest de la péninsule d'Ampasindava, est constituée de roches sédimentaires mésozoïques recouvertes par des coulées volcaniques mafiques cénozoïques et percées par deux corps intrusifs, Befotaka au nord et Lokobe



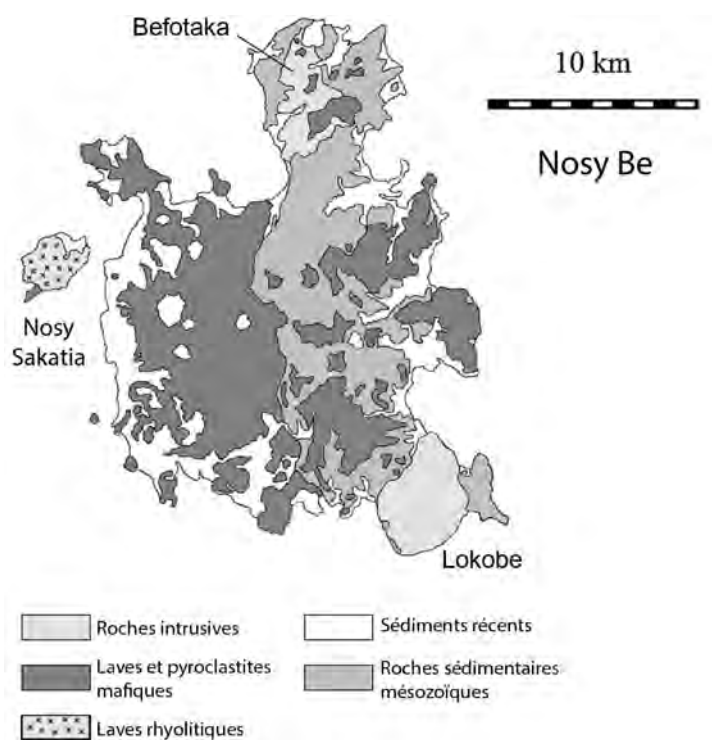


Fig. 4.9.: Carte géologique schématique de l'île de Nosy Be, d'après ROCCO et al. (2013).

Lithologie	Méthode de datation	Âge (Ma)	Référence
Basanite	$^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$	14,53 ± 5,31	BUCHWALDT, 2006
	K-Ar	7,32 ± 0,26	EMERICK et DUNCAN, 1982, 1983
	K-Ar	1,64 ± 0,07	BARDINTZEFF et al., 2010
	K-Ar	0,55 ± 0,04	
	$^{40}\text{Ar}-^{39}\text{Ar}$	0,90 ± 0,02	BGS-USGS-GLW, 2008

Tab. 4.2.: Datations publiées sur les roches volcaniques de l'île de Nosy Be.

au sud (Fig. 4.9). On peut également rattacher à cette île, la petite île adjacente de Nosy Sakatia constituée de coulées rhyolitiques. D'après des datations effectuées sur des basanites, les périodes d'activités volcaniques semblent se succéder à partir de la fin du Miocène jusqu'au Pléistocène (Tab. 4.2).

Les roches volcaniques identifiées sur l'île sont majoritairement des basanites associées à des quantités moindres de téphrite et phonotéphrite. Elles possèdent comme phénocristaux majeurs de l'olivine, du spinelle riche en Cr et du clinopyroxène riche en Ti. Des phénocristaux de kaersutite sont également présents dans les faciès les plus évolués (MELLUSO et MORRA, 2000). Les basanites contiennent de nombreux xénolithes ultramafiques de lherzolites, harzburgites et wehrlites (ROCCO et al., 2013).

À partir des données d'éléments en trace et des données isotopiques Sr-Nd-Pb, MELLUSO et MORRA (2000) ont proposé une origine mantellique lithosphérique subcontinentale pour les basanites, dans le champ de stabilité des péridotites à spinelle. Un faible degré de fusion partielle de 4 à 5 % suffirait à reproduire le spectre de TR des basanites. Plus récemment, BARDINTZEFF et al. (2010) ont montré que les basaltes cénozoïques de



Nosy Be possédaient une signature isotopique en Sr-Nd similaire à celles d'autres centres éruptifs du même âge, des régions d'Ankaratra, d'Ankilioaka et de la montagne d'Ambre (Fig. 4.4). Cette signature pourrait s'expliquer par un mélange de magma provenant de deux sources distinctes : (1) une source située à la base de la lithosphère au niveau de la couche-limite thermique (thermal boundary layer), (2) une source asthénosphérique plus profonde (Antsoha). Melluso et Mora associent ce volcanisme à une période de rifting récente qui aurait affecté le nord de Madagascar. De leur côté, Bardintzeff et ses collaborateurs relient l'âge du début du volcanisme cénozoïque à Madagascar avec la formation du chevauchement majeur de la chaîne Himalayenne et proposent qu'à cette époque, les forces tectoniques croissantes affectant la plaque Indo-Australienne aient eu des répercussions du côté est de la plaque africaine, dans sa partie océanique. De telles forces tectoniques auraient pu réactiver le volcanisme cénozoïque à Madagascar le long de discontinuités majeures.

#### 4.2.5. Le massif de Maromokotra

Le massif du Maromokotra forme une crête allongée selon une direction nord-sud dont le point le plus élevé atteint une altitude de 2875 m, représentant le sommet le plus élevé de Madagascar (massif 23, Fig. 4.10). Il a été étudié en détail par Buchwaldt dans son travail de thèse réalisé en 2006. Ce massif comprend à la base un socle précambrien de granite et de gneiss recouvert par une épaisseur d'environ 500 m de roches volcaniques felsiques. Ces dernières montrent une alternance de roches pyroclastiques et de laves arrangées en deux unités principales :

1. À la base, une première unité dominée par des roches volcaniques felsiques bréchifiées d'origine pyroclastique atteignant par endroit 100 m d'épaisseur.
2. Au-dessus, une deuxième unité constituée par une roche à texture massive, parfois vésiculaire et porphyrique, contenant des phénocristaux de feldspaths. Des directions d'écoulement sont plus ou moins marquées selon la présence ou l'absence des phénocristaux, par des changements de teintes et par l'alignement ou l'allongement des vésicules.

Le socle précambrien est également recoupés par des filons mafiques de 1 à 10 m d'épaisseur orientés au NNE-SSO. Ils contiennent localement des phénocristaux d'olivine et de pyroxène.

Buchwaldt a réalisé des datations  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  dans deux trachytes de la première unité, une phonolite de la deuxième unité et sur un filon mafique. Les trachytes de la première unité et la phonolite de la deuxième unité ont livré des âges homogènes de  $17,75 \pm 0,06$ ,  $17,51 \pm 0,06$  Ma et  $17,44 \pm 0,06$  Ma respectivement. Le filon mafique a donné un âge plus jeune à  $15,41 \pm 0,07$  Ma.

L'étude des analyses roche totale indique que l'ensemble des échantillons des deux unités appartiennent au champ des trachytes et des phonolites du diagramme TAS de LEBAS et al. (1986). Les filons mafiques sont situés dans le champ des basaltes alcalins et basanites. Aucune roche de composition intermédiaire n'a été échantillonnée.

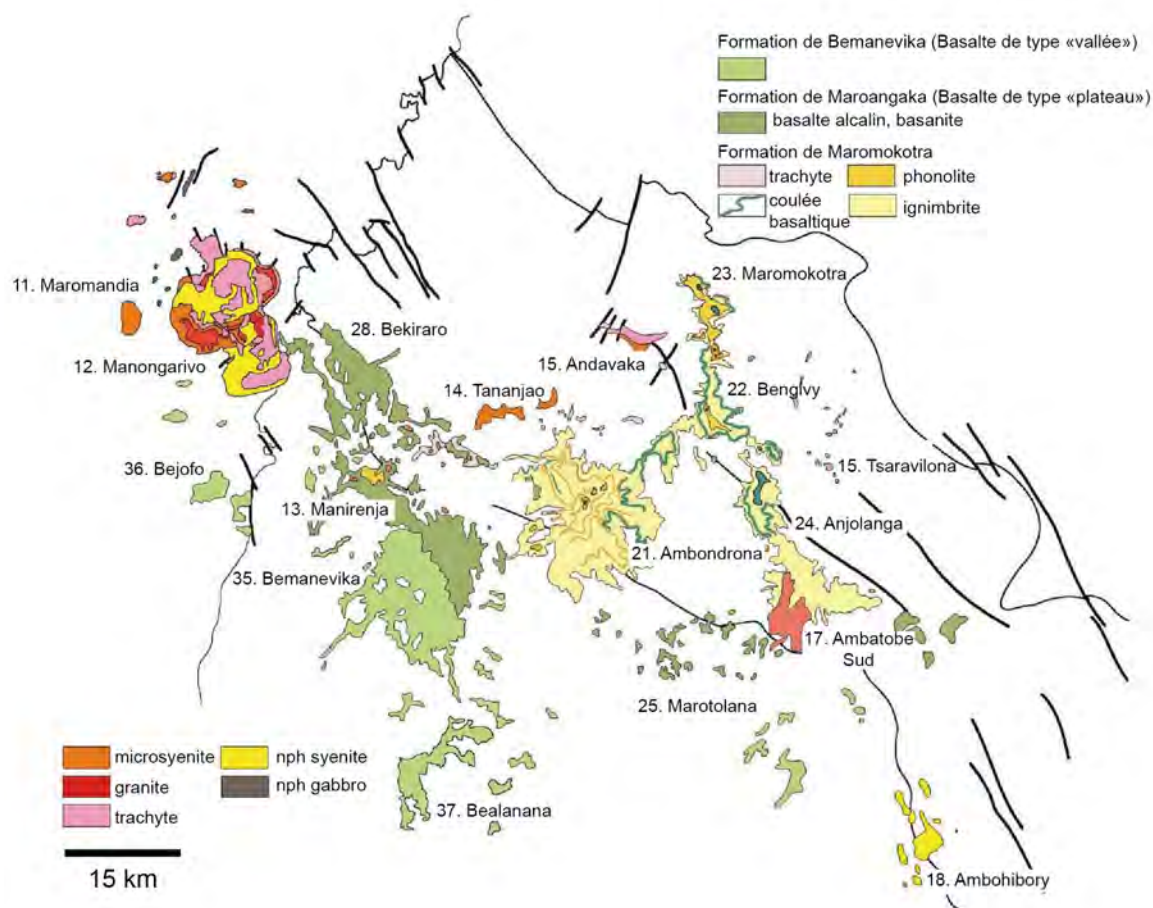


Fig. 4.10.: Carte géologique schématique du volcanisme cénozoïque dans le secteur du massif de Maromokotra, d'après BÉSAIRIE (1964) et DONNOT (1963), modifiée par BGS-USGS-GLW (2008).

Les pressions et températures estimées par géothermobarométrie appliquée aux clinopyroxènes des filons mafiques indiqueraient une origine mantellique. De plus, les rapports d'éléments en trace des analyses de basalte s'accordent avec un faible degré de fusion partielle du manteau et la présence de grenats et d'amphibole résiduels dans la source. La fusion de 1 % d'une lherzolite à amphibole et grenat permet de reproduire les spectres d'éléments en trace des filons mafiques, en particulier l'anomalie négative en K commune à tous les spectres.

Buchwaldt montre que la cristallisation fractionnée d'un magma basaltique ayant la même composition que les filons mafiques est le mécanisme le plus probable pour expliquer la nature des magmas à l'origine des roches volcaniques felsiques.

#### **4.2.6. La province pétrographique d'Ampasindava**

La province pétrographique d'Ampasindava comprend un ensemble de massifs situés dans la péninsule d'Ampasindava qui s'étend vers le sud-est jusqu'au massif de Manongarivo (massif 12, Fig. 4.11), à la limite avec le socle précambrien. Elle est limitée au nord-est par le massif d'Ambato (massif 2, Fig. 4.11) et au sud-ouest par le petit corps intrusif de Maromandia (massif 11, Fig. 4.11). Y sont également inclus le massif de Lokobe affleurant sur la pointe sud-ouest de l'île de Nosy Be et l'île avoisinante de Nosy Komba (massif 4, Fig. 4.11). L'intérêt pétrographique de cette région a été découvert dès le début du XX<sup>e</sup> siècle par A. Lacroix, qui à l'époque avait été nommé à la chaire de minéralogie du muséum d'histoire naturelle de Paris. Les travaux de recherche qu'il a mené dans cette région ont fait l'objet de deux importants mémoires (LACROIX, 1902a,b), et de nombreuses publications pour les comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences, le tout synthétisé dans son travail sur la minéralogie de Madagascar (LACROIX, 1922a,b, 1923). Ces travaux ont par la suite été repris et complétés par les géologues du service géologique de Madagascar (DONNOT, 1963).

Dans la province pétrographique d'Ampasindava, le socle précambrien est masqué par une couverture de roches sédimentaires d'âge mésozoïque faite de grès, de marne et de calcaire. En une douzaine d'endroits, les sédiments mésozoïques sont recoupés par des complexes de roches intrusives et extrusives aux dimensions variables (Fig. 4.11). Ces complexes sont principalement composés de roches intrusives felsiques et d'une quantité moindre de leurs équivalents extrusifs. Les roches mafiques existent en faible proportion sous forme de filons subvolcaniques. Parmi les roches felsiques, il n'est pas rare de trouver au sein d'un même complexe, une association entre des faciès sous-saturées en silice (syénite à feldspathoïde) et sursaturées en silice (syénite à quartz, granite). Dans la suite de cette partie, les trois complexes les plus importants de la province, Andranomatavy, Bezavona et Manongarivo sont décrits brièvement. La géologie du complexe d'Ambohimirahavavy est abordée en détail dans la partie suivante.

##### **4.2.6.1. Le complexe d'Andranomatavy**

Le complexe d'Andranomatavy (massif 7, Fig. 4.11), de forme elliptique avec un grand axe orienté selon une direction NO-SE, est composé dans sa partie nord-ouest d'une

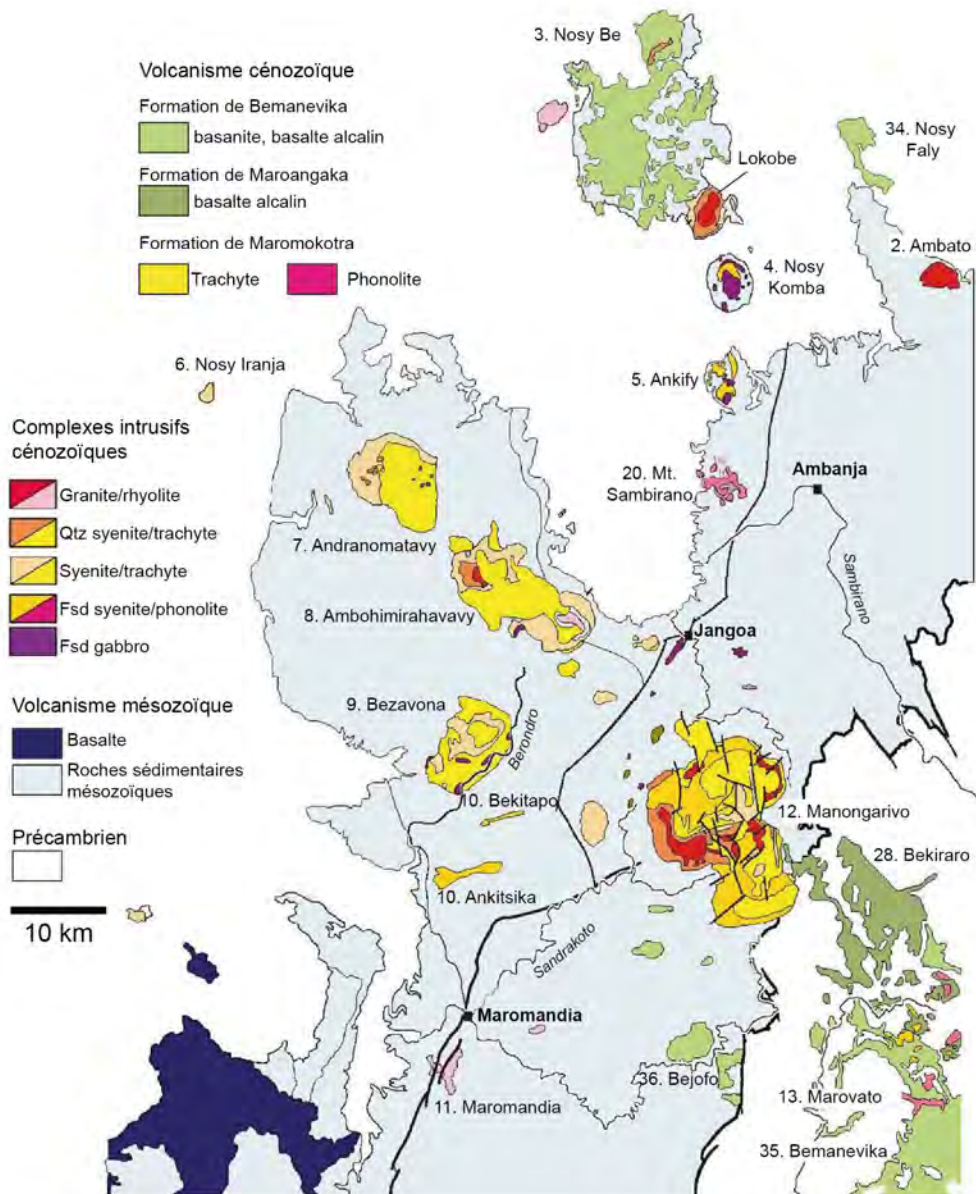


Fig. 4.11.: Carte géologique schématique du volcanisme cénozoïque dans le secteur d'Ampasindava, d'après LACROIX (1922 ; 1923) et DONNOT (1963), modifiée par BGS-USGS-GLW (2008).

intrusion semi-circulaire de syénite et dans sa partie sud-est par une association de microsyénite, trachyte et brèche volcanique. L'arc syénitique s'enrichit en quartz de la bordure ouest vers l'intérieur du complexe, sa composition évoluant vers celle d'un granite alcalin en passant par les syénites à quartz. Les brèches de la partie sud-est semble être les plus tardives puisqu'elles renferment des éléments de roches sédimentaires, de syénites et de microsyénites. DONNOT (1963) signale la présence de nombreux filons de pegmatite et d'aplite hyperalcaline à amphibole sodique et ægyrine dans la partie centrale du complexe. Il note de plus que les syénites à quartz, les granites et les aplites sont riches en zircon.

#### 4.2.6.2. Le complexe de Bezavona

Le complexe de Bezavona (massif 9, Fig. 4.11), de forme elliptique légèrement allongé suivant une direction NE-SO, est composé d'une intrusion syénitique circulaire entourant une dépression comprenant des microsyénites, des trachytes, et des brèches. L'intrusion circulaire comprend dans sa partie externe de nombreux filons de microsyénites et de trachytes traversant les formations sédimentaires, et dans sa partie interne des formations massives de microsyénites et de brèches riches en enclaves sédimentaires, le tout recoupé par des filons de trachytes. LACROIX (1902) donne une description détaillée des différentes lithologies présentes dans le complexe qu'il répartit en quatre groupes :

1. Des syénites saturées à sursaturées comprenant des syénites alcalines leucocrates à quartz pauvres en ferromagnésiens et des syénites mésocrates à augite se transformant en augite ægyrinique et ægyrine, biotite, fayalite, amphibole, titanomagnétite et apatite.
2. Des syénites à néphéline de plusieurs types : à augite ægyrinique et amphibole brune, à ægyrine,  $\pm$  sodalite,  $\pm$  arfvedsonite,  $\pm$  ænigmatite,  $\pm$  eudialyte,  $\pm$  rinkite,  $\pm$  catapleiite,  $\pm$  astrophyllite.
3. Des monzonites à néphéline à augite riche en Ti, amphibole brune, titanomagnétite et apatite.
4. Des filons présentant des faciès à grains plus fins de toutes les roches citées précédemment et leurs équivalents volcaniques (trachyte et phonolite). Il signale également la présence de filons de lamprophyres (monchiquite et camptonite).

#### 4.2.6.3. Le complexe de Manongarivo

Le complexe de Manongarivo (massif 12, Fig. 4.11) est le plus grand massif de la province et possède une allure elliptique. Sa description provient en grande partie du travail de DONNOT (1963) réalisé sur les complexes alcalins de la péninsule d'Ampasindava. Le complexe se partage en deux massifs juxtaposés : le massif de Bekolosy-Andaimpotsy au nord, le principal, et celui de l'Antsatrotro au sud, l'ensemble formant un trèfle à trois feuilles. Le massif de Bekolosy-Andaimpotsy est structuré autour d'une dépression centrale comblée par des brèches volcaniques à éléments trachytiques et de microsyénite, évoluant sur les bordures vers des syénites, trachytes et rhyolites. Cette dépression est



---

entourée à ses extrémités nord-est et sud-ouest par deux massifs intrusifs semi-circulaires : au sud-ouest affleure une puissante formation grano-syénitique alors que la partie nord-est est principalement constituée de trachyte et de granite. Le massif de l'Antsatrotro à la forme d'un fer à cheval de grand axe NNO-SSE avec une concavité tournée vers le NO. Il est principalement composé de brèches, de syénites, de granites et de leurs équivalents volcaniques.

#### **4.2.6.4. Le complexe d'Ambohimirahavavy**

Le complexe alcalin d'Ambohimirahavavy, situé à mi-chemin entre les complexes d'Andranomatavy et de Manongarivo (massif 8, Fig. 4.11), est composé par un assemblage de roches volcaniques et plutoniques qui forment deux massifs principaux, un au nord-ouest et un au sud-est. Cet assemblage s'est mis en place dans les sédiments mésozoïques de la formation de l'Isalo qui sont légèrement redressés et métamorphisés à son contact. Le massif du nord-ouest comprend plusieurs corps syénitiques saturés à sursaturés associés à un granite à biotite. Ce massif, difficile d'accès, a été très peu parcouru durant nos missions de terrain où nous avons choisi de concentrer nos recherches sur la partie sud-est du complexe. Le massif au sud-est est dominé par un corps intrusif syénitique à la forme circulaire tronquée dans sa partie ouest. Il délimite une dépression centrale, topographiquement plus basse, comblée par un mélange de brèches volcaniques et de fragments de roches sédimentaires. L'ensemble forme un exemple typique de complexe annulaire avec sa caldeira d'effondrement. Le centre de la dépression est dominée par deux collines entièrement constituées par une roche volcanique vitreuse. La composition de l'anneau de syénite évolue localement vers un faciès sous-saturé de syénite à néphéline, notamment dans la partie interne, au nord de l'intrusion alors que la bordure externe, plus riche en quartz, évolue vers un faciès sursaturé de syénite à quartz. En plusieurs endroits, sur les bordures externes de l'anneau de syénite, la couverture sédimentaire est recoupée par un réseau discontinu de filons de granite alcalin et de pegmatite. La grande majorité de la partie centrale du complexe est couverte par des brèches volcaniques à composition trachytique et en de rares endroits par des coulées de trachyte et de phonolite. Des filons de trachy-syénte à textures intermédiaires sont également présents sur les bordures externes de l'anneau de syénite. Les roches volcaniques mafiques sont rares, affleurant le plus souvent sous forme de filons continus injectés dans les roches du complexe ou dans des fractures à travers les sédiments mésozoïques. Leur composition montre une évolution des basaltes alcalins vers les hawaïtes et les mugéarites. Des filons de lamprophyre de type camptonite sont également présents.



## 5. Évolution magmatique du complexe d'Ambohimirahavavy

**Publié dans le journal Lithos : Unusual evolution of silica-under- and -oversaturated alkaline rocks in the Cenozoic Ambohimirahavavy Complex (Madagascar) : Mineralogical and geochemical evidence**

Le complexe annulaire d'Ambohimirahavavy a récemment fait l'objet d'un programme d'exploration minière suite à la découverte de minéralisations en métaux rares. Ce programme a ouvert de nouveaux accès vers des zones du complexe jusqu'alors très peu explorées, nous offrant ainsi la possibilité d'étudier en détail sa pétrographie. Il comprend plusieurs intrusions circulaires essentiellement constituées par des syénites sous- et sursaturées en silice, des filons de granites alcalins ainsi que des roches volcaniques mafiques et felsiques d'affinité alcaline comprenant des basaltes alcalins, des hawaïtes, des mugéarites, des trachytes et des phonolites. Ce travail fournit les premières datations absolues sur la mise en place des roches intrusives du complexe. À partir de l'étude minéralogique et géochimique des roches volcaniques mafiques les moins évoluées, nous avons abordé les questions de l'origine du magma parent du complexe et de son évolution au cours de son ascension. Nous nous intéressons également au problème posé par l'association des roches sous- et sursaturées au sein d'un même complexe. Enfin, nous avons caractérisé les conditions de température et de fugacité en oxygène lors de la cristallisation des roches évoluées.

Les datations U/Pb sur zircon réalisées sur une syénite à néphéline et un filon de granite alcalin ont donné des âges respectifs de  $24,2 \pm 0,6$  Ma et  $23,5 \pm 6,8$  Ma. Ces âges, combinés aux datations effectuées sur d'autres complexes alcalins du nord de Madagascar, indiquent que le volcanisme a eu lieu durant deux périodes : (1) Une période précoce (27-20 Ma) dominée par la mise en place de complexes intrusifs (Ambohimirahavavy, Manongarivo) et de corps intrusifs (Ankify, Lokobe, Nosy Komba) suivi par (2) une période plus récente (17 Ma à aujourd'hui) dominée par une activité volcanique de surface (Tsaratana, Nosy Be, Massif d'Ambre).

L'alignement des complexes alcalins d'Andranomatavy, d'Ambohimirahavavy et de Manongarivo selon une direction NO-SE concorde avec le prolongement d'une structure régionale majeure, la zone de cisaillement de Sandrakota active durant l'orogénèse Est Africaine. Cette direction est également soulignée par l'orientation de nombreux filons de roches mafiques présents au sein du complexe d'Ambohimirahavavy. Ces observations



et les nouveaux âges obtenus supportent l'idée d'un contrôle du volcanisme par des structures lithosphériques régionales et s'opposent à l'hypothèse d'un volcanisme lié à un point chaud.

Pour caractériser la nature de la source du magma à l'origine du complexe d'Ambohimirahavavy, nous avons utilisé les données de roche totale, d'éléments en trace et les données isotopiques Sr-Nd de la suite de roches volcaniques mafiques. Ces données indiquent que le magma parent résulterait d'un faible degré de fusion partielle d'une source mantellique métagénisée. De plus, les anomalies négatives en K et en Ti des profils multi-éléments suggèreraient la présence d'amphibole résiduelle dans la source. L'évolution de ce magma parent a pu être étudiée en s'intéressant aux caractéristiques texturales des phénocristaux des clinopyroxènes à cœur vert présents dans les basaltes alcalins. Ils sont caractérisés par des zonations inverses qui consistent en un enrichissement tardif en Cr et Mg. Cette caractéristique met en évidence le processus de mélange de magmas plus ou moins évolués dans les chambres magmatiques profondes. Un processus similaire est envisagé pour expliquer l'origine des zonations inverses des phénocristaux d'amphiboles présents dans les phonolites.

L'évolution vers des compositions de plus en plus alcalines (indiqué par l'augmentation de l'indice d'alcalinité) serait le résultat du fractionnement du plagioclase comme nous l'indiquent les anomalies négatives en Eu visibles sur les profils de TR des différents faciès de roches évoluées. Les diagrammes multi-éléments montrent également que le feldspath alcalin, l'apatite et la titanomagnétite ont été fractionnés au cours de l'évolution du complexe. L'étude des isotopes Sr-Nd met en évidence le rôle joué par la contamination crustale pour expliquer la présence de roches sous- et sursaturées au sein du même complexe.

Les compositions des néphélines et des feldspaths alcalins et les équilibres entre les minéraux mafiques (fayalite, clinopyroxène, ilménite et titanomagnétite) des roches intrusives évoluées sous- et sursaturées ont été utilisées pour calculer les conditions de température et de fugacité en oxygène durant la cristallisation de ces phases. Ces roches, qui constituent l'essentiel de l'anneau de syénite, affleurent aujourd'hui topographiquement au-dessus de la caldeira ce qui nous permet d'estimer que la pression lors de leur mise en place ne devait pas excéder 1 kbar. Les assemblages minéralogiques présents dans les syénites à néphéline donnent un intervalle de température compris entre 1000 et 700 °C et des fugacités en oxygène allant de 0,4 à 0,8 unité log sous le tampon fayalite-magnétite-quartz (FMQ). Les assemblages des syénites à quartz indiquent un intervalle de température compris entre 860 et 570 °C et des fugacités en oxygène comprises entre 1,5 et 3,8 unités log sous le tampon FMQ. En fin de cristallisation, les suites sous- et sursaturées suivent deux évolutions distinctes. Dans les roches sous-saturées, la cristallisation tardive d'ægyrine et d'arfvedsonite réduit davantage le magma. Dans les faciès sursaturés les plus évolués, le remplacement de l'arfvedsonite par l'ægyrine indique que les conditions sont de plus en plus oxydantes. L'exsolution très tardive d'un fluide magmatique est à l'origine des concentrations élevées en HFSE que l'on observe dans les filons de granite et de pegmatite.



# Unusual evolution of silica-under- and -oversaturated alkaline rocks in the Cenozoic Ambohimirahavavy Complex (Madagascar): Mineralogical and geochemical evidence



Guillaume Estrade <sup>a,\*</sup>, Didier Béziat <sup>a</sup>, Stefano Salvi <sup>b</sup>, Massimo Tiepolo <sup>c</sup>, Jean-Louis Paquette <sup>d</sup>, Soatsitohaina Rakotovo <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Université de Toulouse, UPS GET, 14 avenue E. Belin, F-31400 Toulouse, France

<sup>b</sup> CNRS, GET, 14 avenue E. Belin, F-31400 Toulouse, France

<sup>c</sup> C.N.R., Istituto di Geoscienze e Georisorse, Unità di Pavia, via Ferrata 1, I-27100 Pavia, Italy

<sup>d</sup> Clermont Université, LMV, Université Blaise Pascal, CNRS-IRD, 5 rue Kessler, 63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>e</sup> Ecole supérieure polytechnique de Madagascar, Ambatomaro Antsobolo Antananarivo Madagascar

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 23 April 2014

Accepted 8 August 2014

Available online 15 August 2014

### Keywords:

Cenozoic magmatism

Alkaline complex

Peralkaline

U–Pb dating

Oxygen fugacity

Madagascar

## ABSTRACT

The almost unknown Ambohimirahavavy ring complex in the Cenozoic alkaline province of northwestern Madagascar has recently attracted considerable interest because of the discovery of important rare-metal mineralization. The complex consists of arc-shaped bodies made up of silica-under- and -oversaturated syenites and extremely evolved peralkaline granitic dykes, as well as several mafic to felsic volcanic units, including basalt, phonolite and trachyte, all of which have an alkaline affinity. Uranium–lead zircon ages of  $24.2 \pm 0.6$  Ma and  $23.5 \pm 6.8$  Ma have been obtained for nepheline syenites and peralkaline granitic dykes, respectively, which, together with field data and ages of neighboring complexes, support emplacement controlled by regional lithospheric structures, rather than an evolving hot spot.

Whole-rock major and trace-element and Sr–Nd isotopic data for the mafic suite suggest that the parental melt of this complex was generated by low degrees of melting of a metasomatized mantle source with residual amphibole. Fractional crystallization of this alkali basaltic melt likely produced the silica-undersaturated suite. We propose that the silica-oversaturated suite evolved from the undersaturated melt after contamination of the latter by crustal material. Further evolution to peralkaline compositions in both suites is attributed mainly to plagioclase and alkali feldspar segregation.

Nepheline and feldspar compositions, as well as considerations of mineral equilibria among mafic silicates and Fe–Ti oxide minerals indicate crystallization temperatures of 1000 to 700 °C and an oxygen fugacity of 0.4 to 0.8 log units below the fayalite–magnetite–quartz (FMQ) buffer at 1 kbar for the silica-undersaturated melt, and temperatures of 860 to 570 °C and an oxygen fugacity of 1.5 to 3.8 log units below FMQ for the oversaturated syenitic melt. The undersaturated melt evolved towards a more peralkaline composition. Crystallization of arfvedsonite plus aegirine further reduced the melt the evolution of which ended with fluid exsolution. At late stages of crystallization, the oversaturated melt departed from the reducing trend of the undersaturated melt, evolving towards high oxygen fugacity. Very late exsolution of the fluid permitted concentration of the HFSE in the last stages of magmatic evolution with local production of low-temperature pegmatitic phases extremely enriched in these elements.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

In response to an increasing demand by the high-tech industry, exploration for rare metals has received renewed interest in the past few years. Alkaline rocks are known to be major hosts for rare metals, and some of them have been subject to in-depth studies, for example,

Ilímaussaq in Greenland (Sørensen, 1992), Strange Lake and Thor Lake in Canada (Salvi and Williams-Jones, 2006; Sheard et al., 2012), the Kola alkaline province (Kogarko et al., 2010), Khaldzan Buregte and Khan Bogd in Mongolia (Kempe et al., 1999; Kynicky et al., 2011). Nevertheless, research aimed to understand the petrological mechanisms that produce such rare-metal-rich magmas is still in its infancy.

Several field and experimental studies have attempted to clarify the origin and nature of the parental magmas of alkaline rocks; invariably, these invoke a mantle source that produced the magmas directly, or

\* Corresponding author. Tel.: +33 561333083.

E-mail address: [estrade.guillaume@gmail.com](mailto:estrade.guillaume@gmail.com) (G. Estrade).

through evolution by crystal fractionation (Kramm and Kogarko, 1994; Larsen and Sørensen, 1987; Sørensen, 1997). More recently, Pilet et al. (2002) proposed partial melting of a metasomatized mantle source beneath the alkali provinces, and Marks et al. (2011) highlighted the potential role of alkali basaltic and nephelinitic melts in the evolution of peralkaline rocks. However, the processes that control the evolution of alkaline melts during their ascent are not well understood, partly because petrological studies of complexes with a wide spectrum of compositions are rare. Detailed geochemical studies of their phenocrysts, in particular reversely zoned clinopyroxenes, have helped shed some light on these issues, pointing to processes such as crustal assimilation, magma mixing, or several evolutionary stages at different P, T and oxygen fugacity in intermediate magma chambers (Duda and Schmincke, 1985).

A feature that is common to many alkaline igneous complexes worldwide, and is poorly understood, is the close spatial association of silica-undersaturated and -oversaturated rocks. In many cases, field relations indicate a common source from a single parental magma (i.e., a cogenetic origin) (Foland et al., 1993; Riishuus et al., 2008). The explanation that is generally invoked for the formation of silica-oversaturated melts is assimilation of Si-rich crustal material by undersaturated melts together with fractional crystallization (AFC) (Brooks and Gill, 1982; Foland et al., 1993). Understanding the latest phases of crystallization, in particular those leading to the formation of peralkaline rocks, has received particular attention in recent years (Mann et al., 2006; Markl et al., 2010; Marks et al., 2003). Among other things, these authors have recognized the tight link between excess alkali content and oxygen fugacity and their role in controlling the waning stages of melt crystallization to produce such evolved rocks.

The Ambohimirahavavy alkaline complex (AAC) is a very poorly known alkaline ring complex, the largest of several similar complexes in the Ampasindava peninsula of northern Madagascar (Bésaire, 1936; Donnot, 1963; Lacroix, 1915). It is a rare example in which a wide variety of lithologies coexist, including mafic to felsic, silica-undersaturated syenites to -oversaturated and extremely evolved peralkaline pegmatites. In addition, this complex has been recently recognized as potentially valuable for its mineralization in rare elements, in particular, Zr, Nb and the rare-earth elements (REE) (Estrade et al., 2014; Ganzev and Grechishchev, 2003; Rakotovo et al., 2009), and at present, is at an advanced stage of exploration for the REE by the Tantalus Rare Earths AG company.

In this paper, we investigate the magmatic evolution of this complex. In particular, we: (1) provide precise ages and ascertain the relationship of the complex to regional volcanism and structures; (2) determine the nature of the source and (3) evaluate the role of mixing of differently evolved melts; (4) discuss the parallel formation of silica-undersaturated and -oversaturated melts and propose a model to explain the late peralkaline evolution of the complex; and (5) calculate T–fO<sub>2</sub> paths for the crystallization of the silica-undersaturated and -oversaturated rock suites.

## 2. Geological setting and field relations

Most of the island of Madagascar comprises a Precambrian shield basement, which, in the western part, is covered by Mesozoic to Cenozoic sedimentary units deposited during and after separation of Madagascar from the African continent (De Wit, 2003). Two major episodes of volcanic activity have affected the island. Flood basalts of tholeiitic affinity were mostly erupted during the Upper Cretaceous, at the end of the separation of Madagascar from India, and overlie the Precambrian basement along the eastern coast of Madagascar (De Wit, 2003). A second period of volcanic activity occurred during the Cenozoic,

when several volcanic complexes of alkaline affinity were emplaced in the north of the island (Melluso et al., 2007a).

The AAC is a Cenozoic annular complex about 18 km in length, located in the Ampasindava peninsula of northwestern Madagascar. It is part of a NW–SE alignment of alkaline complexes intruded in Mesozoic sedimentary units of the Isalo Group (Fig. 1a). The latter is a mixed association of alternating mudstone and marl, locally capped by disrupted limestone blocks, deposited between the lower and middle Jurassic (Papini and Benvenuti, 2008). The AAC was first described by Lacroix (1902), who recognized the Ampasindava region as the most interesting petrographic province known in his time. Detailed petrographic descriptions and numerous chemical analyses are available in the three volumes “Minéralogie de Madagascar” (Lacroix, 1922a,b, 1923). Further work was done by Bésaire (1936) and Donnot (1963). Woolley (2001) provided a brief review of the alkaline rocks occurring in Madagascar.

The AAC consists of a diverse assemblage of intrusive and extrusive rocks. Intrusive units include nepheline syenites, alkali feldspar syenite, quartz alkali feldspar syenite, a biotite granite and a peralkaline granite. Syenitic rocks form two ring-shaped bodies that mark the northwestern and southeastern limits of the complex (Fig. 1b). Our focus is the southeastern part of the complex, partly because it is accessible due to the exploration work of Tantalus Rare Earths AG and partly because this is where the rocks are most varied. The northwestern body consists of several different syenitic centers associated with biotite granite and has the highest relief of the complex. The intrusive body outcropping in the southeast is a cylindrical intrusion with a diameter of ~7 km. Syenites form a high relief ring-shaped exposure (ring-dyke) around a central depression, interpreted as a caldera. Although it is difficult to clearly identify contacts between syenite units, nepheline syenite seems to be confined to the northern innermost part of the ring-dyke. The latter is surrounded by discontinuous peralkaline granitic dykes (PGD) grouped in parallel layers of up to 10 m wide, intruded in mudstone and limestone of the Isalo Group (Fig. 2a). Locally, the PGD cross-cut the external part of the syenitic ring-dyke (Fig. 2b) and are interpreted to be the youngest rocks of the complex (Donnot, 1963; Ganzev et al., 1989).

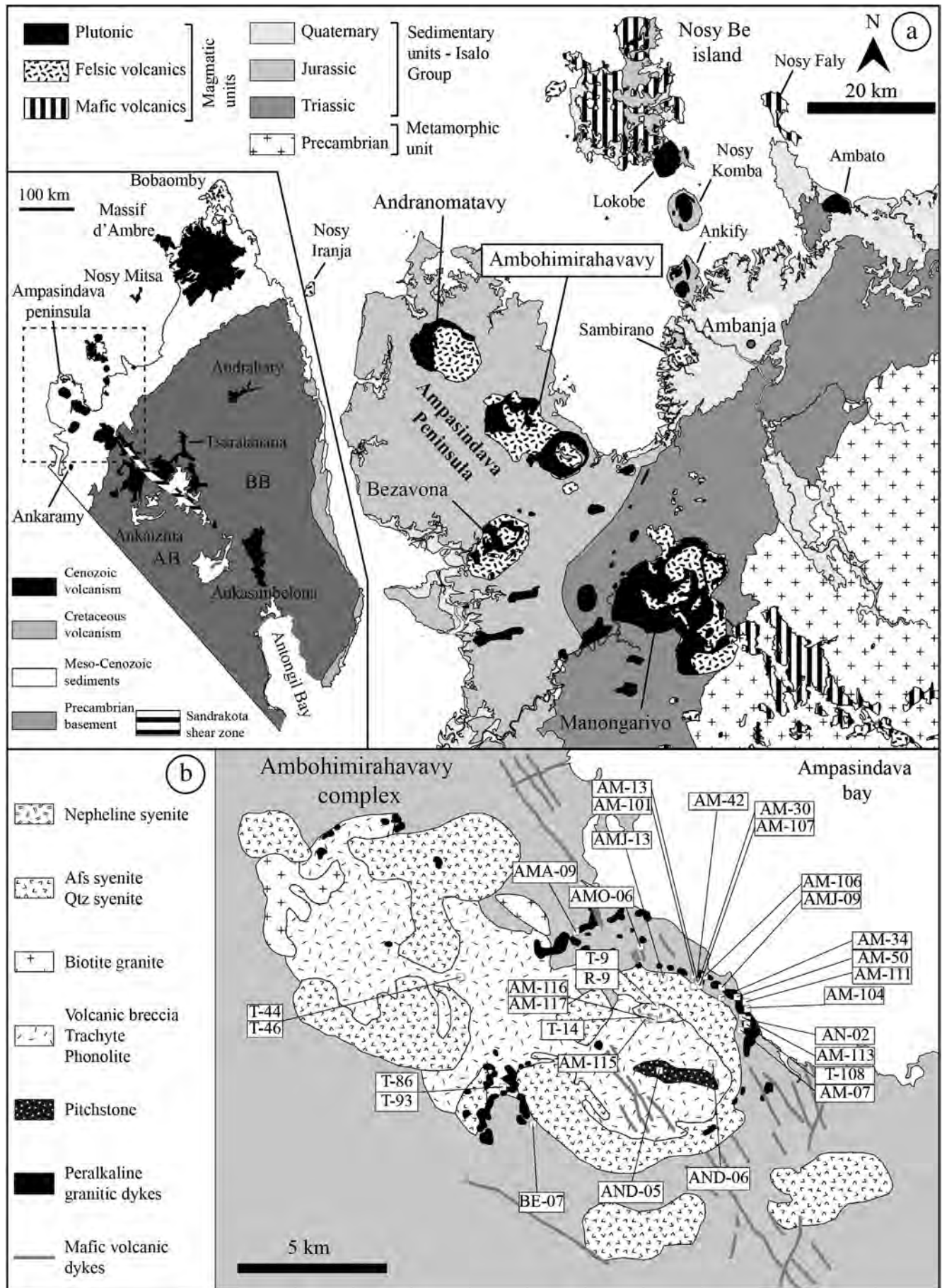
Volcanic rocks cover most of the central part of the complex but also occur as dykes intruded in sedimentary units. They consist mainly of heterogeneous volcanic breccias (Fig. 2c) and trachyte plus less abundant peralkaline phonolite. The dykes generally have microgranular textures and are intermediate in grain-size between trachyte and syenite. Two post-caldera domes composed of pitchstone dominate the central part of the caldera (Figs. 1b and 2d). Mafic and intermediate volcanics are less abundant, and occur as dykes injected throughout the complex and in Mesozoic sedimentary units of the Isalo Group (Fig. 2e). They consist mainly of camptonite, alkali basalt, hawaiite and mugearite. It is common to see syeno-trachytic dykes and mafic volcanic dykes closely related in the same dyke system (Fig. 2f).

## 3. Sampling and analytical methods

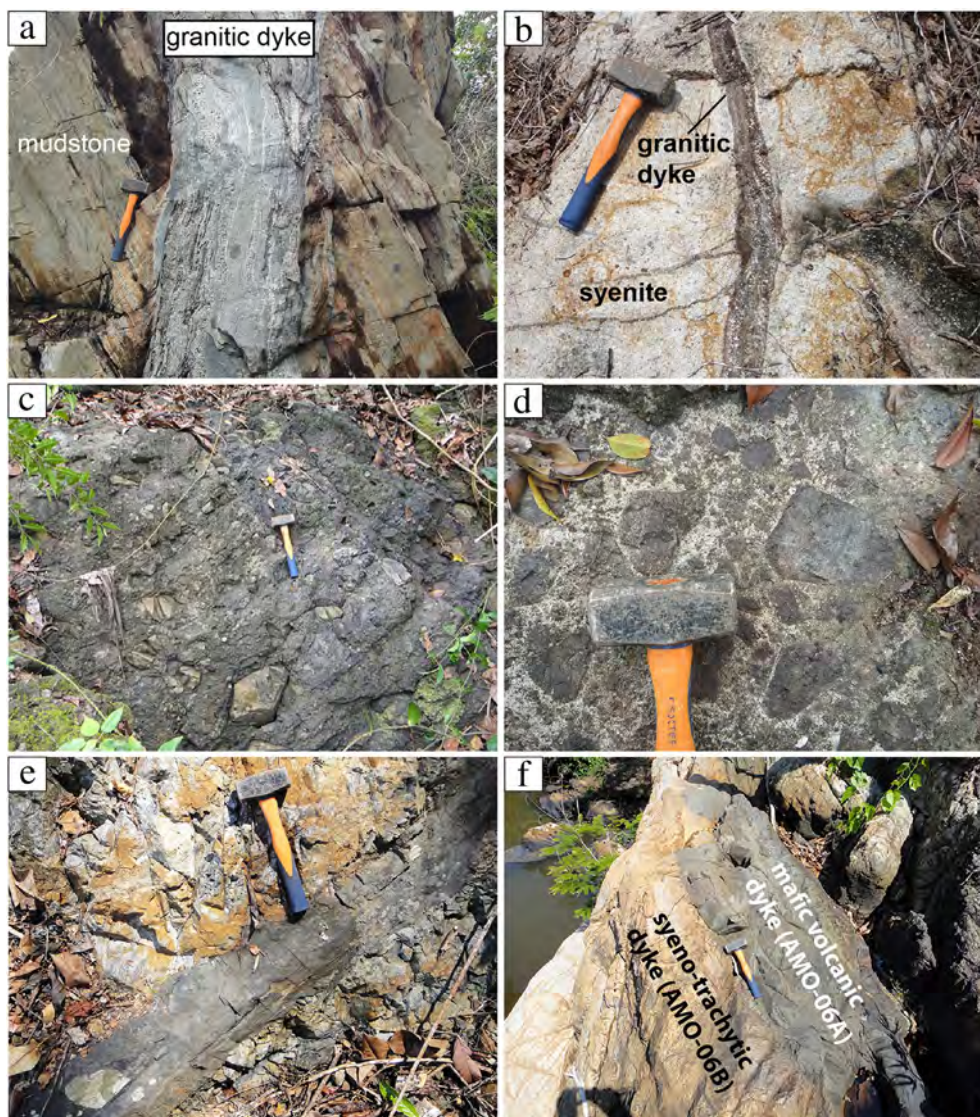
Outcrop data and representative samples were collected during extensive fieldwork carried out over three field seasons by several members of our team. Although a large set of outcrop samples and drill core was collected, only representative specimens are reported for each lithology (see Fig. 1b for location). Rock preparation was carried out in the Laboratoire des Mines in Antananarivo and at the Géosciences Environnement Toulouse (GET) Laboratory, University of Toulouse. Polished sections were studied under transmitted and reflected light as well as by scanning electron microscopy (SEM), in order to determine mineral associations and parageneses. Back-scattered electron (BSE) images were collected with a Jeol JSM 6360LV SEM coupled with silicon

Fig. 1 (a) Geological map of the major alkaline complexes in the Ampasindava area. Modified after carte géologique de Madagascar (2012). BB: Bemarivo block, AB: Anaboriana block. (b) Geology of the Ambohimirahavavy alkaline complex. Sample locations are indicated by white squares.









**Fig. 2.** (a) Layered PGD intruding Jurassic metamorphosed marls. (b) PGD cross-cutting quartz syenite. (c) Volcanic breccia in the caldera center. Clasts are of volcanic, plutonic and sedimentary origin. (d) Black pitchstone in the caldera center containing blocks of volcanic glass enclosed in an altered matrix. (e) A mafic volcanic dyke intruded in a Jurassic sedimentary unit. (f) Mafic volcanic and syeno-trachytic dykes intruded in the same crack.

drift detector at the GET laboratory. Mineral compositions were determined at the GET laboratory on a CAMECA SX50 electron microprobe with SAMx automation, using an accelerating voltage of 15 kV, a beam current of 20 nA and a beam diameter of 3  $\mu\text{m}$  for all elements. Both natural and synthetic standards were used for calibration.

Whole-rock data were obtained for thirty-three samples by the ALS laboratory group (see their website for details on methods, analytical precision and detection limits: [www.alschemex.com](http://www.alschemex.com)). Trace-element analyses were performed for 26 samples by the ALS laboratory group and for 7 samples by ICP-MS at the GET Laboratory.

The Li concentration in amphibole was determined by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) at the GET laboratory. In situ LA-ICP-MS analyses were performed on c.a. 100  $\mu\text{m}$  thick polished sections with a Perkin Elmer 6000 ICP-MS instrument coupled to a Cetac LSX-200 laser ablation module that uses a 266 nm frequency-quadrupled Nd-YAG laser. NIST 610 and NIST 612 glass standards were used to calibrate relative of elements. Each analysis was normalized using  $\text{SiO}_2$  values previously determined using the

electron microprobe. The detection limits were  $\leq 10$  ppm and the relative precision and accuracy for a laser analysis ranged from 5 to 10%.

Uranium–lead dating was performed in Pavia (Istituto di Geoscienze e Georisorse). Zircon U–Pb analyses were performed on crack-free single crystals mounted in epoxy resin and polished using 0.25  $\mu\text{m}$  diamond paste. In order to evaluate the inner structures, each zircon grain was imaged using a SEM equipped with a cathodoluminescence detector prior to in situ analysis. A single collector double-focusing sector-field ICP-MS Thermo Element analyzed the ablated material. The laser ablation apparatus was the commercial GeoLas102 from MicroLas (Günther et al., 1997) consisting of an Argon Fluoride 193 nm excimer laser, which allows sampling of 30  $\mu\text{m}$ -wide spots. The analytical approach has been demonstrated to ensure accurate and precise geochronological data for zircon (Paquette and Tiepolo, 2007; Tiepolo, 2003). All fractionation effects were simultaneously corrected using an external standard and considering the same integration intervals on both the standards and the samples. Because ablation-related fractionation is matrix dependent, a matrix-matched

standard, the 91500 zircon (Wiedenbeck et al., 1995), was used. Owing to isobaric interference of  $^{204}\text{Hg}$  from the carrier gas, a common Pb correction was not applied. Data reduction was carried out with the software package GLITTER® from Macquarie Research Ltd (Achterbergh et al., 2001). The individual uncertainties given by GLITTER® for the isotope ratios were propagated relative to the respective reproducibility of the standard. This procedure was carried out for each analytical run as reported in Horstwood et al. (2003). Concordia U–Pb ages were calculated with the ISOPLOT/Ex 2.49 software package of Ludwig (1999).

Strontium and neodymium isotope analyses were performed at the GET laboratory. Aliquots of about 100 mg of whole-rock powder were dissolved with an  $\text{HF}/\text{HNO}_3$  mixture in high-pressure Teflon vials. For purification, the sample solutions were processed by standard cation-exchange techniques using Eichrom Sr-Spec, Thru-Spec and Ln-Spec resins. Isotopic ratios were determined with thermal ionization mass spectrometry using a Finnigan MAT261. Less than 350 ng of the purified Sr- and Nd-fractions was loaded with 1 N HCl +  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Sr) and 2 N HCl (Nd) on preconditioned Re-filaments that were arranged in double-filament configuration for the measurement of Nd and on W-filaments that were arranged in simple-filament configuration for the measurement of Sr. The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios were measured in one analytical session and the NBS987 strontium standard gave  $0.710272 \pm 0.000008$  ( $2\sigma$ ). Repeated analysis of the La Jolla neodymium standard yielded a value of  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0.511852 \pm 0.000006$  ( $2\sigma$ ).

## 4. Petrography

### 4.1. Nepheline syenites

The nepheline syenites are generally coarse-grained and consist mainly of subhedral, perthitic alkali feldspar and euhedral or interstitial nepheline. Locally, nepheline is altered or overgrown by analcime. The ferromagnesian minerals are interstitial and consist of clusters of clinopyroxene, amphibole, Fe–Ti oxides, biotite and olivine. Euhedral apatite forms inclusions in amphibole and clinopyroxene. Textural relationships among ferromagnesian minerals allow discrimination of two types of nepheline syenite. In type-I (sample AM115, AM116, AM117 and T14) nepheline syenite, the five ferromagnesian minerals referred to above are all observed, whereas in type-II (sample AND06, T15, R10) nepheline syenites, olivine and biotite are absent.

In type-I nepheline syenite, olivine occurs either in the center of clinopyroxene crystals and amphibole as small resorbed phenocrysts outlined by a dark reaction rim (Fig. 3a), or as larger rounded phenocrysts rimmed and invaded by biotite, clinopyroxene, amphibole and Fe–Ti oxide grains (Fig. 3b). Three generations of clinopyroxene and amphibole have been distinguished, based on textural features. The first generation of clinopyroxene (Cpx-I) consists of pale green grains that surround olivine (Fig. 3a) or occurs as isolated crystals interstitial to feldspars (Fig. 3c). Clinopyroxene-II (Cpx-II) is green and, with Fe–Ti oxide minerals, surrounds amphibole in a coronitic texture (Fig. 3d). Similar coronitic textures have been described in the Montagnes Vertes alkaline complex in the Kerguelen archipelago (Giret et al., 1980) and in the Tamazeght alkaline complex in Morocco (Marks et al., 2008). Clinopyroxene-III (Cpx-III) forms overgrowths on Cpx-I (Fig. 3c) or occurs as isolated interstitial crystals (Fig. 3e). The first generation of amphibole (Amp-I) is dark brown in color and can be found with Cpx-I surrounding olivine (Fig. 3a). Amphibole-I can also occur as brown cores overgrown by pale-brown second-generation amphibole (Amp-II) (Fig. 3d). Amphibole-III is interstitial and is zoned from gray-to-green cores to deep-blue rims (Fig. 3f).

In type-II nepheline syenite, clinopyroxene and amphibole occur as phenocrysts or are equigranular with Fe–Ti oxides, pyrite, fluorite and minor fluorapatite (Fig. 3g–h). These minerals also display a poikilitic habit, commonly enclosing nepheline. Sodalite is a late interstitial

phase. In one sample (T15), small eudialyte grains were observed in feldspar and nepheline.

### 4.2. Alkali feldspar syenite and quartz alkali feldspar syenite

Alkali feldspar syenite and quartz alkali feldspar syenite are coarse-grained to pegmatitic rocks. They are composed of alkali feldspars, amphibole, biotite, Fe–Ti oxides and variable proportions of quartz. The alkali feldspar occurs mainly as euhedral phenocrysts with a coarse and heterogeneous perthitic texture (Fig. 4a), and is associated with interstitial amphibole and biotite (Fig. 4b) and minor proportions of late albite. Locally, cores of alkali feldspar display no evidence of perthitic exsolution. The amphibole is frequently altered to biotite, chlorite and calcite. Iron–titanium oxides consist mostly of exsolved magnetite, locally associated with minor ilmenite. In some samples, Fe–Ti oxide minerals are absent. In quartz alkali feldspar syenite, quartz is interstitial and its proportions vary greatly. Zircon and apatite are accessory minerals.

### 4.3. Peralkaline granitic dykes (PGD)

All the granitic dykes in the AAC are alkaline, i.e., they contain alkali amphibole and/or pyroxene (Le Maitre et al., 2002), and can have an extremely heterogeneous texture, varying from microgranular, coarse-grained, pegmatitic, and aplitic to laminated; one or several of these textures can be observed in a single dyke. A particular feature is the development of amphibole laths several centimeters in length either at the contact with the host rock or in the central parts of the dykes. Further detail on the textures and different types of PGD are given in Estrade et al. (2014). Perthitic alkali feldspar, albite, quartz, Na-pyroxene and Na-amphibole are the main minerals, and are accompanied by minor proportions of Fe–Ti oxides. The proportions and habits of the ferromagnesian minerals are highly variable; some dykes are composed exclusively of alkali feldspar, quartz and Na-pyroxene, whereas Na-amphibole is prevalent in others. When both ferromagnesian are present, Na-amphibole commonly exhibits textures indicating it has been overgrown or replaced by Na-pyroxene (Fig. 4c and d). Locally, Na-amphibole is strongly altered to quartz, calcite, Fe–Mn-carbonate, Fe–Ti oxide and pyrite.

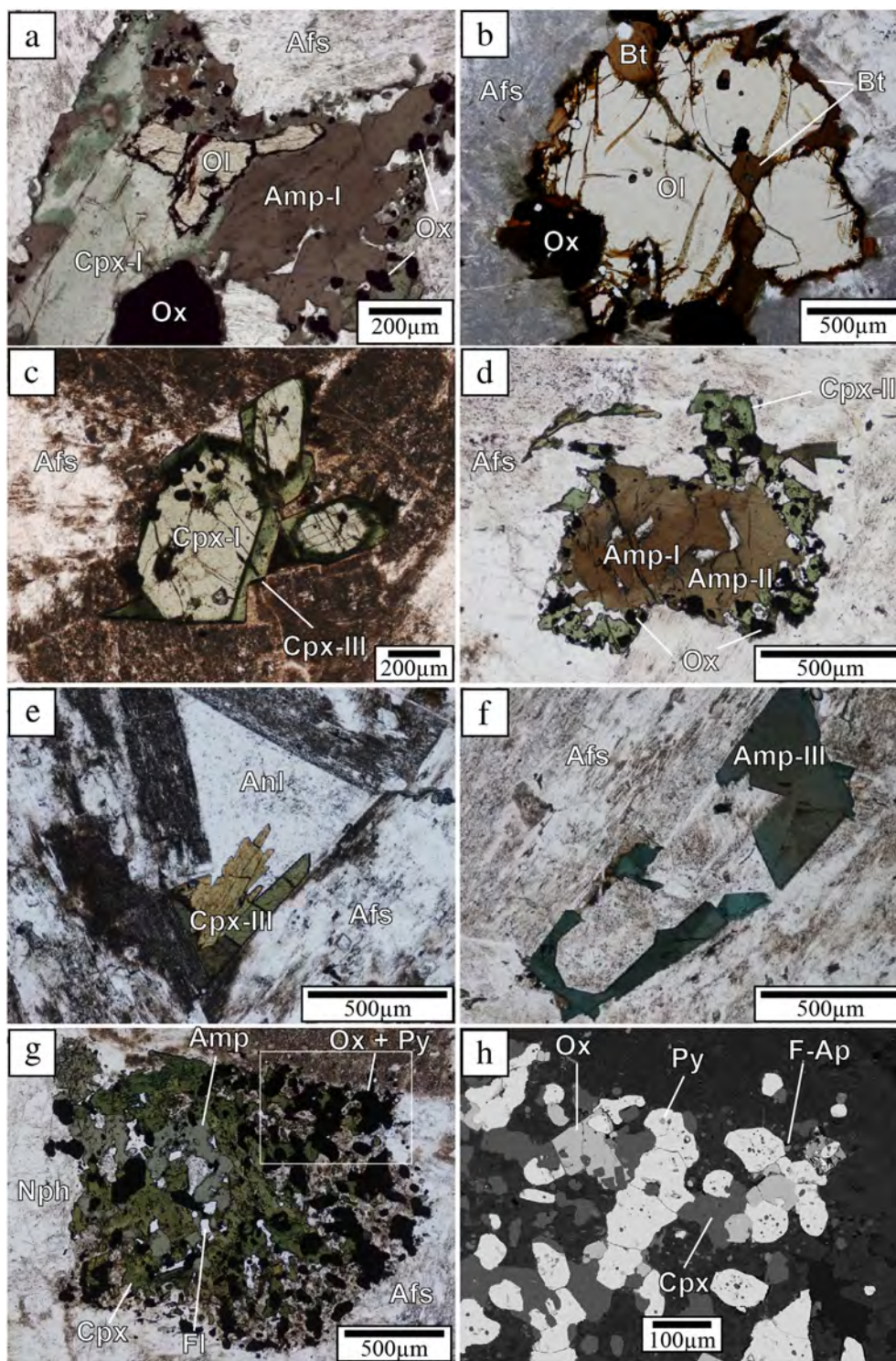
The PGD are of special interest because their high content of high-field-strength elements (HFSE) such as Zr, Hf, Nb, Ta and the REE, makes them a potential target of exploitation. These elements occur in magmatic and in hydrothermal mineral assemblages. The magmatic assemblages have been subdivided into a miaskitic assemblage rich in zircon and pyrochlore (Fig. 4e) and an agpaite assemblage dominated by eudialyte (Fig. 4f). A distinctive feature of these PGD is the presence of pseudomorphs of zircon, quartz (Fig. 4g) and REE-rich minerals (e.g., REE fluorocarbonates) after unknown precursors (Estrade et al., 2014), closely resembling similar occurrences, such as at Strange Lake (Salvi and Williams-Jones, 1990), Khaldzan Buregte (Kovalenko et al., 1995) and Khan Bogd (Kynicky et al., 2011).

### 4.4. Mafic and intermediate volcanic rocks

Mafic and intermediate volcanic rocks have been classified according to the nature of their phenocryst contents and geochemically using total alkali–silica relationships (discussed further below, Fig. 11a) following the recommendations of Le Maitre et al. (2002).

All samples described here have a microlitic porphyritic texture. Sample BE07 represents an alkali basalt with clinopyroxene phenocrysts containing a green core surrounded by a thin, brown-to-colorless zoned rim; microlites of clinopyroxene are colorless (Fig. 5a). Plagioclase forms centimetric phenocrysts with sieve-textured resorption surfaces only a few tens of micron thick surrounding clear cores and overgrown rims (Fig. 5b). Sample AMA09 is an alkali basalt composed of phenocrysts of clinopyroxene and olivine in a matrix composed



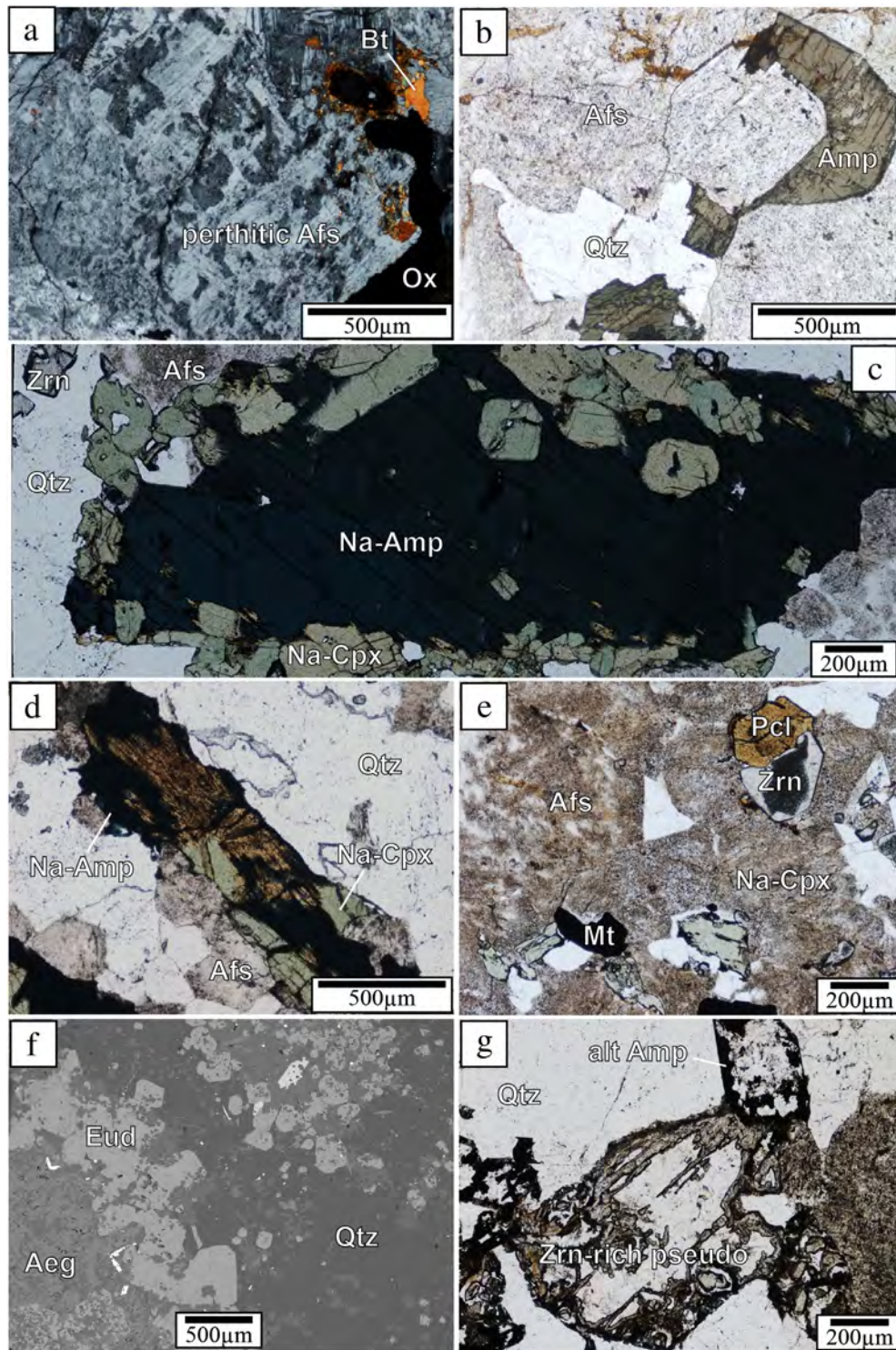


**Fig. 3.** Photomicrographs of characteristic textures of the plutonic rocks: (a) to (f) represent varieties of type-I nepheline syenite and (g) and (h) are from type-II nepheline syenite. (a) Resorbed olivine phenocryst (Ol) surrounded by amphibole (Amp-I), clinopyroxene (Cpx-I) and Fe-Ti oxide minerals (Ox). This assemblage is interstitial to alkali feldspar (Afs). (b) Olivine phenocryst surrounded by biotite (Bt) and Fe-Ti oxide grains. Biotite is also present in fractures in the olivine. (c) Light-green clinopyroxene (Cpx-I) mantled by a second generation of darker-green clinopyroxene (Cpx-II). (d) First generation brown amphibole (Amp-I) mantled by the second generation of lighter-brown amphibole (Amp-II) surrounded by green clinopyroxene (Cpx-II) plus Fe-Ti oxide grains in a coronitic texture. (e) Late generation of clinopyroxene (Cpx-III) associated with analcime (Anl). (f) Late blue gray amphibole (Amp-III) interstitial to alkali feldspar. (g) Cluster of Amphibole, clinopyroxene, Fe-Ti oxide grains, pyrite (Py) with minor fluorine (Fl). The white box locates the BSE image in Fig. 3h. (h) BSE image showing an assemblage of clinopyroxene, Fe-Ti oxide grains, pyrite and fluorapatite (F-Ap). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

almost exclusively composed of clinopyroxene and olivine microlites plus volcanic glass. This sample is also characterized by low plagioclase content.

Sample AMJ09 is a camptonite composed mainly of megacrysts (>2 cm) and phenocrysts of brown, strongly pleochroic, euhedral amphibole (Fig. 5c) associated with lesser proportions of anhedral



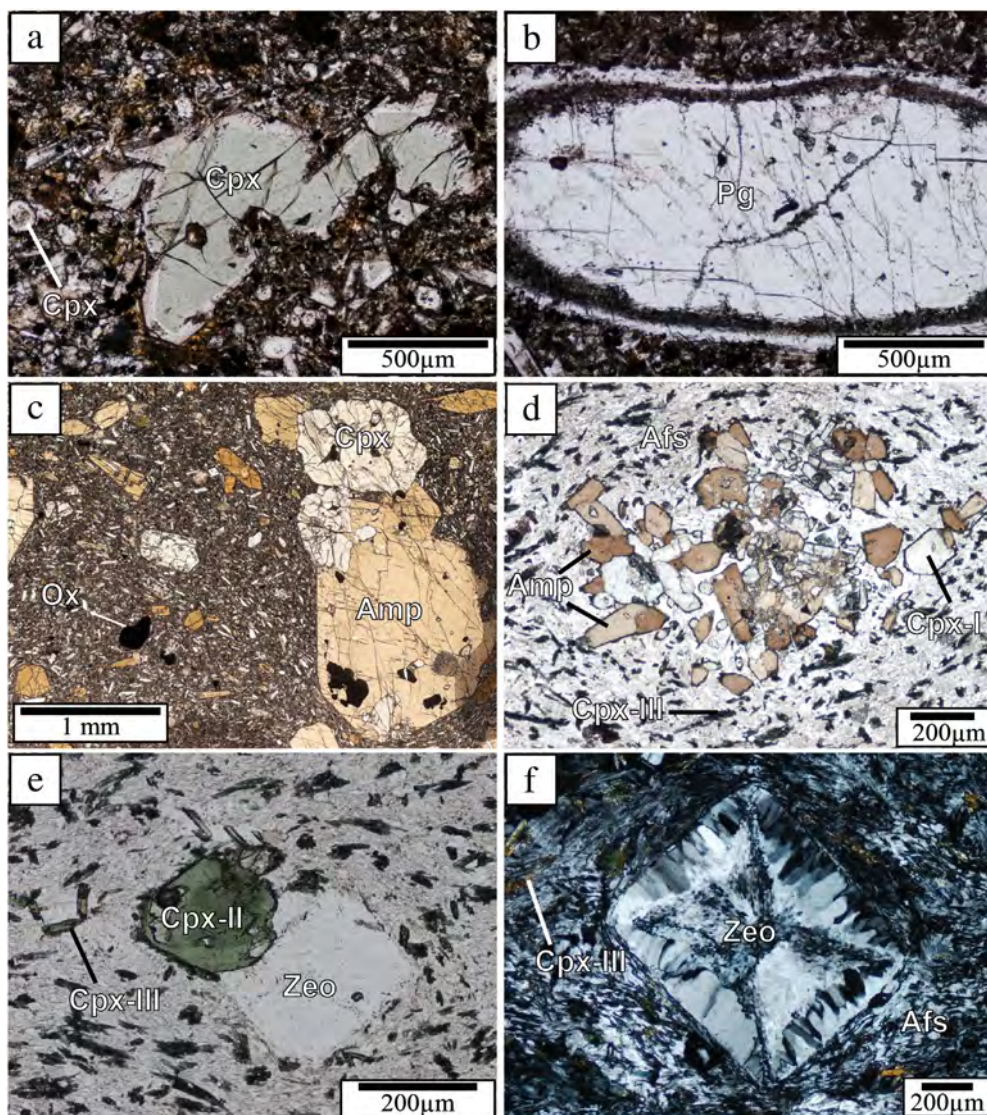


**Fig. 4.** Photomicrographs of the characteristic textures of the plutonic rocks: (a) and (b) represent varieties of quartz syenite. (c) to (g) represent varieties of PGD. (a) Perthitic feldspar, biotite and Fe–Ti oxide minerals in alkali feldspar syenite. (b) Interstitial amphibole and quartz (Qtz) in quartz alkali feldspar syenite. (c) A phenocryst of blue Na-amphibole overgrown and partially replaced by Na-clinopyroxene in PGD. Zrn: zircon. (d) Blue Na-amphibole replaced by Na-clinopyroxene in PGD. (e) Miaskitic PGD composed of alkali feldspar, Na-clinopyroxene, magnetite (Mt), pyrochlore (Pcl) and zircon. (f) Agpaitic PGD consisting mainly of alkali feldspar, aegirine (Aeg), quartz and eudialyte (Eud). (g) Zircon and quartz pseudomorph after an unknown mineral. Note a second type of pseudomorph after amphibole near the top of the picture. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

phenocrysts of clinopyroxene that are commonly enclosed poikilitically in amphibole. Similar amphibole and clinopyroxene plus plagioclase laths and Fe–Ti oxide constitute most of the microlites in the matrix and are accompanied by dark volcanic glass. Large, partly resorbed enclaves of plagioclase are also present.

Sample AM42 is an hawaiite with abundant plagioclase microphenocrysts, clinopyroxene, biotite and Fe–Ti oxide grains. The groundmass consists of a fine-grained assemblage of plagioclase microlites, biotite and Fe–Ti oxide grains. Chlorite crystallized late, as a replacement of biotite.





**Fig. 5.** Photomicrographs of the characteristic textures of the volcanic rocks. (a) Zoned phenocryst of clinopyroxene with a green core and a lighter rim in a groundmass of light clinopyroxene, Fe–Ti oxide grains and alkali feldspar, in alkali basalt. (b) Resorbed phenocryst of plagioclase (Pg) showing a sieve-texture in alkali basalt. (c) Brownish amphibole megacryst, clinopyroxene and Fe–Ti oxide phenocrysts in camptonite. (d) Cluster of phenocrysts of euhedral brown amphibole and light clinopyroxene (Cpx-I) in a groundmass of fine-grained alkali feldspars and green clinopyroxene (Cpx-III), in peralkaline phonolite. (e) A phenocryst of the second generation of clinopyroxene (Cpx-II) and zeolite (Zeo) that replaced feldspathoid. (f) A zeolite pseudomorph after euhedral nepheline, in peralkaline phonolite.

Sample AMO06A is a mugearite composed of clinopyroxene phenocrysts and large vacuoles containing late carbonate plus chlorite. The groundmass contains alkali feldspar microlites, clinopyroxene and Fe–Ti oxide grains.

#### 4.5 . Peralkaline phonolite and trachyte

Peralkaline phonolite has microlitic porphyritic texture and displays evidence of fluid flow. The phenocrysts consist of elongated laths of K-feldspar, stocky euhedral feldspathoid crystals, clinopyroxene and amphibole. As in the case of the nepheline syenite, three generations of pyroxene can be distinguished. The first generation consists of colorless euhedral to subhedral phenocrysts (Cpx-I) that are isolated or occur in association with brown, strongly pleochroic euhedral amphibole phenocrysts, forming aggregates (Fig. 5d). The second generation consists of isolated green phenocrysts (Cpx-II) (Fig. 5e). The third generation consists of oriented microlites of green aegirine–augite (Cpx-III) occurring with oriented microlites of alkali feldspar (Fig. 5e). This association composes the matrix of the rock and gives it a “tinguaitic texture” (Le

Maitre et al., 2002). Amphibole phenocrysts also occur as isolated zoned euhedral crystals of centimetric dimensions, with brown cores and lighter rims. The feldspathoids are totally replaced by secondary zeolites (Fig. 5f).

Trachyte is characterized by tabular phenocrysts of K-feldspar embedded in a matrix mainly composed of microlites of alkali feldspar, altered plagioclase and cryptocrystalline glass.

#### 4.6 . Volcanic breccia and pitchstone

The volcanic breccia is composed of heterometric (blocks and lapilli) and angular pyroclasts of volcanic, plutonic and sedimentary origin enclosed in a volcanic glass. A SEM investigation revealed the presence of HFSE-bearing minerals such as zircon and bastnäsite-(Ce) scattered in the groundmass and in the clasts.

The pitchstone has a characteristic “perlitic” texture, i.e., it exhibits concentric fissures in a vitreous matrix that breaks up the perlite. Rare phenocrysts of alkali feldspar and quartz have been observed. Fluorite occurs locally in the groundmass.

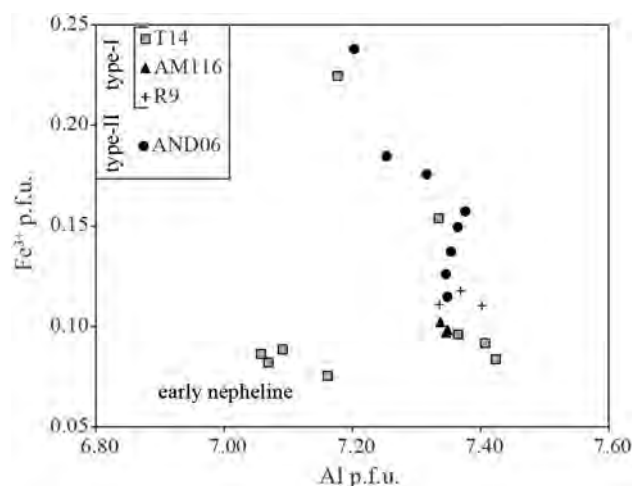


Fig. 6. Correlation diagram of Al p.f.u. and  $\text{Fe}^{3+}$  p.f.u. for the AAC nepheline.

## 5. Analytical results

### 5.1. Mineral chemistry

#### 5.1.1. Nepheline

Results of nepheline analyses are reported for three representative samples of type-I nepheline syenite (AM116, T14, R9) and one of type-II nepheline syenite (AND06) in Supplementary materials Table 1. In type-I nepheline syenite, the nepheline composition ranges from  $\text{Ne}_{0.73}\text{Ks}_{0.17}\text{Qz}_{0.11}$  to  $\text{Ne}_{0.77}\text{Ks}_{0.17}\text{Qz}_{0.06}$ , whereas in type-II nepheline syenite, it has a lower proportion of quartz; the composition ranges from  $\text{Ne}_{0.74}\text{Ks}_{0.18}\text{Qz}_{0.08}$  to  $\text{Ne}_{0.78}\text{Ks}_{0.16}\text{Qz}_{0.06}$ . In sample T14, early crystals have a higher  $\text{SiO}_2$  content (~47 wt.%) and lower  $\text{K}_2\text{O}$  content (~4 wt.%) than late crystals (~45 wt.% and 5.5 wt.%, respectively). The CaO content in all samples is invariably low (<1 wt.%), whereas the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content varies from 0.54 to 1.68 wt.%. Late crystals are progressively enriched in  $\text{Fe}^{3+}$  from core to rim. The negative correlation between  $\text{Fe}^{3+}$  and Al shown in Fig. 6 indicates that  $\text{Fe}^{3+}$  is incorporated in the nepheline structure.

#### 5.1.2. Feldspar

Results of representative analyses of feldspar from the different lithologies are reported in Supplementary materials Table 1. In the mafic volcanic sample (BE07), compositions of resorbed plagioclase phenocrysts range from  $\text{Ab}_{37}\text{Or}_{07}\text{An}_{56}$  to  $\text{Ab}_{58}\text{Or}_{07}\text{An}_{35}$ . The dark rim of the plagioclase (Fig. 5b) has the composition of alkali feldspar,  $\text{Ab}_{52}\text{Or}_{39}\text{An}_9$ . The composition of microlites of alkali feldspar ranges from  $\text{Ab}_{41}\text{Or}_{57}\text{An}_3$  to  $\text{Ab}_{61}\text{Or}_{32}\text{An}_7$ . In camptonite (AMJ09), microlites of plagioclase have compositions ranging from  $\text{Ab}_{33}\text{Or}_{02}\text{An}_{65}$  to  $\text{Ab}_{40}\text{Or}_{03}\text{An}_{57}$ . Feldspar phenocrysts in peralkaline phonolite and trachyte samples (T45 and AMO06B), have an end-member K-feldspar composition and occur in a matrix of alkali feldspar ( $\text{Ab}_{17}\text{Or}_{83}\text{An}_{00}$  to  $\text{Ab}_{88}\text{Or}_{12}\text{An}_{00}$ ).

In the plutonic rocks, the feldspar commonly exhibits perthitic exsolution textures that are coarse and heterogeneous, making it difficult to determine the composition of the exsolved phases. However, it was possible to analyze the unexsolved parts of the feldspar in the quartz alkali feldspar syenite and alkali feldspar syenite. In these rocks, it ranges in composition from  $\text{Ab}_{56}\text{Or}_{43}\text{An}_{00}$  to  $\text{Ab}_{67}\text{Or}_{31}\text{An}_{02}$ . Interstitial albite and late-stage albite in the syenitic rocks and PGD, has a near end-member composition ( $\text{Ab}_{98}\text{Or}_{01}\text{An}_{01}$ ).

#### 5.1.3. Amphibole

Amphibole formulae were calculated on the basis of 24 (O, OH, F, Cl) and classified following the scheme of Hawthorne et al. (2012) using the spreadsheet of Locock (2014) (Supplementary materials Table 2). Megacrysts and phenocrysts of amphibole in camptonite dykes are

very homogeneous and show no evidence of zoning. They are all classified as ferri-kaersutite. In peralkaline phonolite, the amphibole belongs to the Ca subgroup and consists in part of centimetric dimensioned phenocrysts composed of a pale brown, strongly pleochroic, rounded Ti-rich pargasitic core surrounded by a euhedral rim of ferri-kaersutite (Fig. 7c). The cores and rims are generally separated by a sharp interface. Electron microprobe analyses indicate an unusual chemical zonation with Mg and, to a lesser extent, Ti, increasing from core (Ti-rich pargasite) to rim (ferri-kaersutite), and  $\text{Fe}^{2+}$  and Mn decreasing. This corresponds to a reverse zonation, i.e., a compositional inversion from what would be expected to result from crystallization in a closed system. Chromium contents were near detection limits for all analyses. Silicon, Ca, Na, Al and K contents are constant or show minor variation from core to rim. A similar reverse zonation is observed for amphibole in aggregates. It is important to note that the FeO and CaO contents of the ferri-kaersutite rim are strikingly similar to those of amphibole megacrysts in the camptonite dyke and that only the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and MgO contents of the latter differ, being slightly lower and higher, respectively.

In type-I nepheline syenite, Amp-I, Amp-II and Amp-III belong to the Ca, Na–Ca and Na subgroups, respectively. The primary brown magmatic core of Amp-I is hastingsite (locally ferro-pargasite) and is overgrown by a rim of ferro-ferri-katophorite (Amp-II) (Fig. 7a). Amphibole-III is a zoned late magmatic variety with a core of Na-rich ferro-ferri-katophorite that evolves to a greenish blue rim of arfvedsonite (Fig. 7b). As shown in Fig. 7a, the transition from Amp-I to Amp-II is characterized by a sharp increase of Si, Na, Mn and  $\text{Fe}^{3+}$  and a decrease in Ca, Al, Mg and Ti. The chemical zonation of Amp-III is similar to that for the transition from Amp-I to Amp-II, i.e., there is a decrease of Ca, Al, Mg, Ti and an increase of Si, Na, Mn and  $\text{Fe}^{3+}$  from the core to the rim (Fig. 7b). The fluorine content increases progressively from early Amp-I to late Amp-II, in which it may reach up to 2 wt.%, then decreases slightly in Amp-III. In addition, the Zr content increases progressively towards the rim in Amp-III (up to 0.80 wt.%), then decreases sharply in the outer rim. In alkali feldspar syenite and quartz alkali feldspar syenite, the amphiboles belong to the Na–Ca subgroup and are classified as ferro-richterite and ferro-ferri katophorite.

The PGD contain F-rich sodic amphibole (arfvedsonite and fluoro-arfvedsonite) exclusively. In these rocks, arfvedsonite has a remarkably high halogen content with F and  $\text{LiO}_2$  values of up to 2.90 wt.% and 0.75 wt.%, respectively. Some crystals have a  $\text{ZrO}_2$  content of up to 0.60 wt.%.

#### 5.1.4. Clinopyroxene

The clinopyroxene shows a wide range in composition (Supplementary materials Table 3), which is typical of alkaline igneous rocks (Marks et al., 2004). Structural formulae were calculated on the basis of 6 oxygen atoms and 4 cations. In a Q–J diagram (Morimoto et al., 1988), most data cluster in the QUAD and in the Na fields, except those for type-I nepheline syenite and peralkaline phonolite, which also plot in the Ca–Na field (Fig. 8a). Compositions of the QUAD and Na groups are illustrated in the Ca–Mg–Fe quadrilateral (Fig. 8b) and Na ternary (Fig. 8c) diagrams, respectively.

Clinopyroxene phenocrysts in camptonite (AMJ09) are diopsidic in composition (Fig. 8a), and are characterized by low Si (<1.7 p.f.u.), high  $\text{TiO}_2$  (up to 3 wt.%) and high  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents (8.3–9.0 wt.%). In alkali basalt (BE07), they display three main zones that are clearly distinguishable in BSE images (Fig. 9a). A bright core is surrounded by a darker inner rim and a brighter outer rim. Electron microprobe traverses revealed a pattern, common in most grains, consisting of sharp compositional changes at the contact between core and inner rim, followed by progressive variations from the inner to the outer rim. The cores have a homogeneous diopsidic composition with higher Na, Al and  $\text{Fe}^{2+}$  and lower Mg and Cr than the inner rim. At the contact with the core, the darker inner rim is relatively enriched in Mg and Cr, corresponding to a reverse zonation. Moving away from this contact, Mg, Cr and Si contents decrease progressively to below-core values.



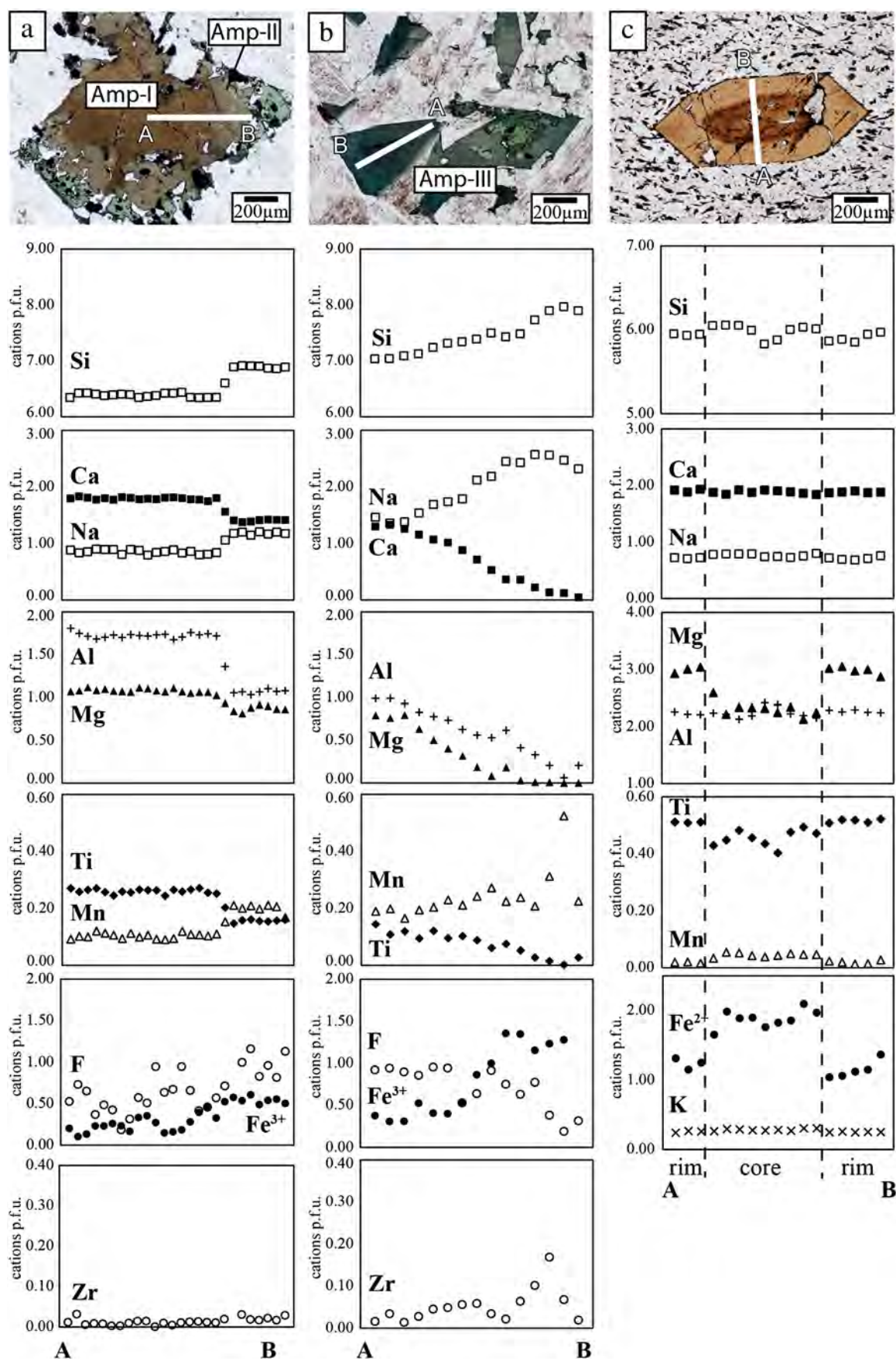
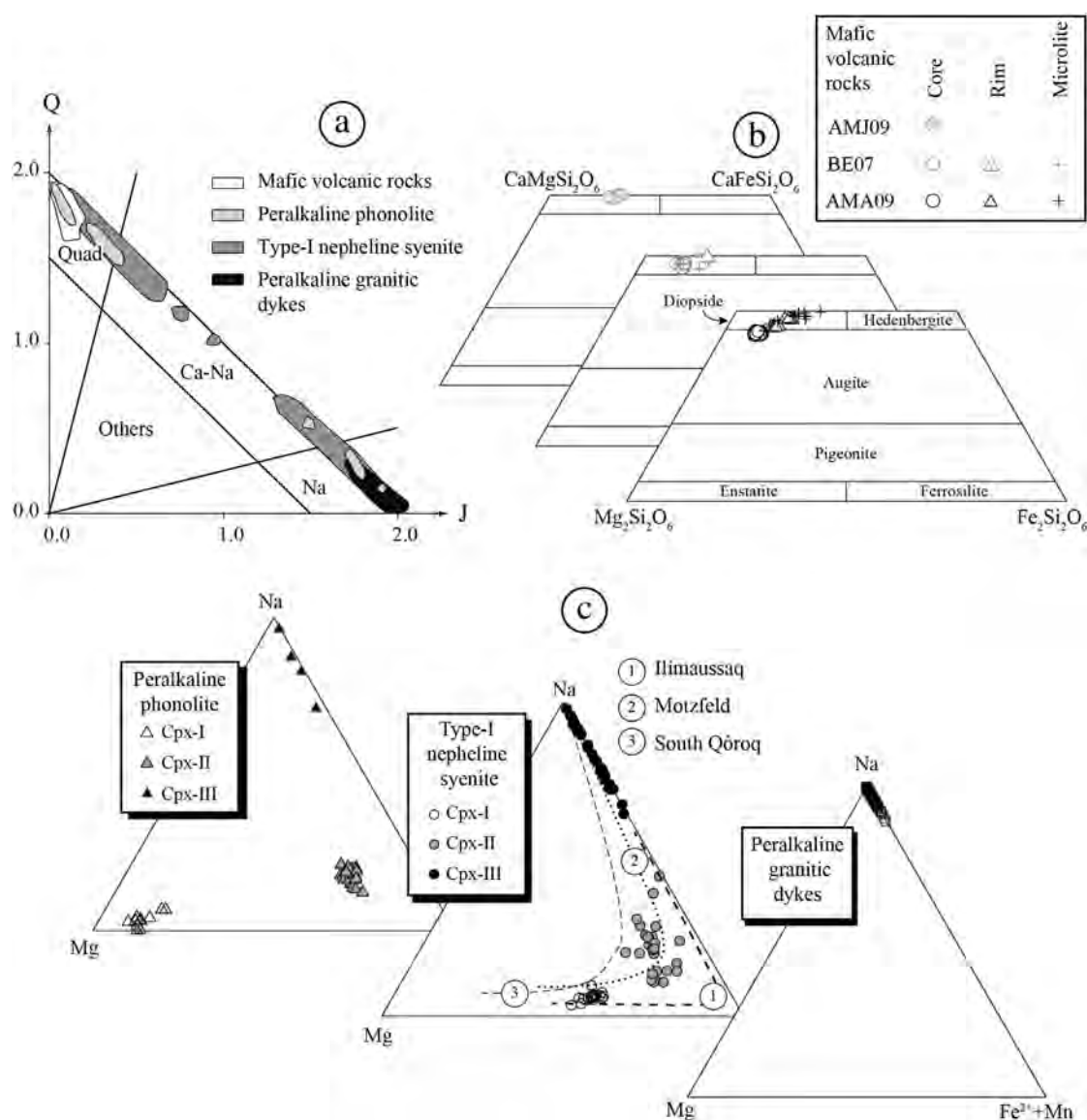


Fig. 7. Electron microprobe traverses through amphibole in type-I nepheline syenite T14 (a and b) and peralkaline phonolite T45 (c).



**Fig. 8.** (a) Compositional variations of AAC pyroxenes shown on the Q–J diagram of Morimoto et al. (1988). (b) Ca–Mg–Fe quadrilateral (quad in “a”) showing compositional variations of pyroxenes in alkali basalt (BE07–AMA09) and camptonite (AMJ09). (c) Compositional variation of clinopyroxene in the evolved lithologies projected in the Mg–Na–(Fe<sup>2+</sup> + Mn) classification diagram. Also shown is the clinopyroxene compositional trends in nepheline syenite from Ilímaussaq, Motzfeld and South Qôroq.

Conversely, Ti, Al and Fe<sup>2+</sup> are depleted in the inner rim, and increase gradually to above-core values in the outer rim. The latter has a diopsidic composition, similar to microcrystals of clinopyroxene in the ground-mass. Manganese and Ca contents do not show significant variation. In other samples of alkali basalt (e.g., AMA09), clinopyroxene compositions show normal variations from core to rim (Fig. 9b). Apart from the Cr content, the core compositions are similar to those of the inner rim of green-core clinopyroxene. On the other hand, the rim compositions are similar to those of the outer rim of green-core clinopyroxene.

In peralkaline phonolite, the clinopyroxene composition falls within three distinct fields of the Na ternary diagram (Fig. 8c). Clinopyroxene-I is diopsidic with a relatively high Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content (2.2–4.8 wt.%), whereas Cpx-II is hedenbergitic with lower Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.50–1.60 wt.%). The late needles of Cpx-III range in composition from aegirine–augite to aegirine with a TiO<sub>2</sub> content varying from 1.50 to 2.90 wt.%. In type-I nepheline syenite, like amphibole, the clinopyroxene is strongly zoned and displays discontinuous changes in chemical composition from hedenbergite to aegirine (Fig. 8c). Pale green clinopyroxene (Cpx-I) has a hedenbergitic composition. Anhedral Cpx-II surrounding amphibole is closer to the hedenbergitic member in composition, with less Ca but higher Fe and

Na contents. Late, deep-green anhedral Cpx-III has a composition along the Aeg–Hd join and is progressively enriched in Na from core to rim. The contents of MnO and ZrO<sub>2</sub> increase from Cpx-I to Cpx-III with values up to 2.0 and 5.6 wt.%, respectively. The TiO<sub>2</sub> contents of the three types of clinopyroxene are uniformly low (<1.0 wt.%). Clinopyroxene in PGD lies along the Aeg–Hd join with a composition which ranges from that of aegirine–augite towards that of the aegirine end-member (Fig. 8c), and a correspondingly low CaO content. This clinopyroxene contains up to 1.0% ZrO<sub>2</sub>.

From Fig. 8c it is evident that clinopyroxene in all the above rock types evolves in composition from relatively magnesian-rich to Na-rich. An exception is Cpx-I, which in the phonolite is much more Mg-rich than in the nepheline syenite. This trend has also been documented in other alkaline complexes, such as Ilímaussaq, Motzfeld and South Qôroq, as shown in Fig. 8c.

#### 5.1.5. Olivine

Olivine compositions are reported for an alkali basalt (AMA09) and a type-I nepheline syenite (T14) in Supplementary materials Table 4. In the former, olivine occurs as euhedral phenocrysts of Mg-rich

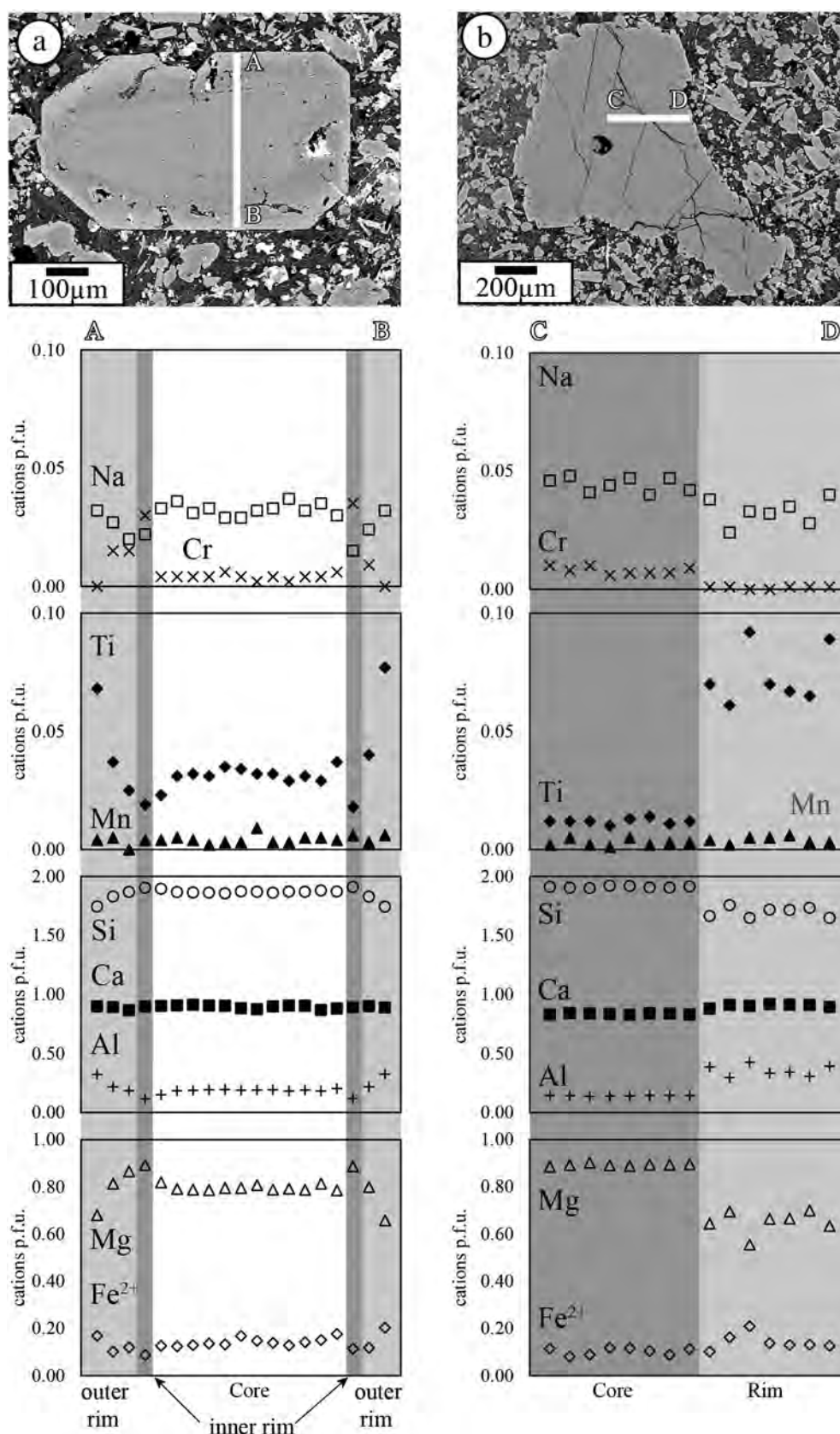
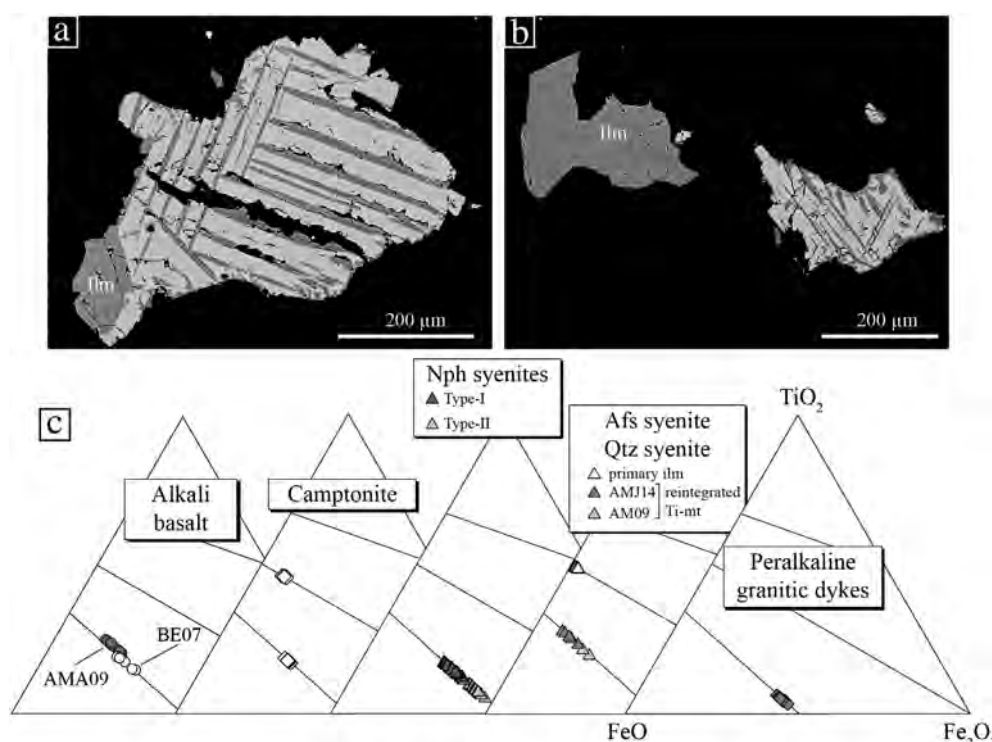


Fig. 9. Electron microprobe traverses through (a) a reversely zoned clinopyroxene phenocryst in alkali basalt BE07 and (b) a normally zoned clinopyroxene phenocryst in alkali basalt AMA09.

composition ( $\text{Fo}_{86}$ ), whereas in the nepheline syenite, it is close to the fayalite end-member in composition ( $\text{Fo}_{05-14}$ ). The olivine also varies in terms of its minor element composition. In sample AMA09, the NiO

content of the olivine is relatively high (up to 0.2 wt.%) and the CaO content low ( $<0.3$  wt.%), whereas in T14, the opposite is true ( $\text{NiO} < 0.1$  wt.%;  $\text{CaO} > 0.7$  wt.%). Contents of MnO are high in T14 fayalite (3.7–7.4 wt.%).





**Fig. 10.** (a) A BSE image of exsolved titanomagnetite showing a trellis-type texture, in quartz alkali feldspar syenite AM09. Note the small grain of ilmenite on the lower left side. (b) A BSE image of exsolved titanomagnetite showing trellis-type texture and an ilmenite grain, in alkali feldspar syenite AMJ14. (c) Compositional variation of Fe–Ti oxide minerals. Note that MgO and MnO are combined with FeO.

#### 5.1.6. Fe–Ti oxide minerals

The compositional variation of Fe–Ti oxide minerals is illustrated in the FeO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> triangle of Fig. 10c, in which MgO and MnO contents have been added to that of FeO pole (Supplementary materials Table 4). Alkali basalt (AMA09 and BE07) contains titanomagnetite with a high Ti content (Usp<sub>69–42</sub>Mt<sub>31–58</sub>). Camptonite (AMJ09) contains titanomagnetite (Usp<sub>53–49</sub> Mt<sub>47–51</sub>) and Mg-rich ilmenite (Ilm<sub>83–85</sub> Hem<sub>15–17</sub>) with a homogeneous composition. In nepheline syenite, titanomagnetite does not show textural evidence of exsolution, whereas in alkali feldspar and quartz alkali feldspar syenite, most of the titanomagnetite grains are oxy-exsolved. In type-I nepheline syenite, titanomagnetite has an intermediate composition (Usp<sub>43–28</sub> Mt<sub>57–72</sub>), whereas in type-II nepheline syenite, it is richer in the magnetite component (Usp<sub>37–11</sub> Mt<sub>63–89</sub>), and the MnO content reaches 3.9 wt.% (T15). Titanomagnetite and ilmenite are both observed in alkali feldspar and quartz alkali feldspar syenite (AM09 and AMJ14). All the titanomagnetite grains are oxy-exsolved and show trellis-type exsolution textures (Fig. 10a and b) (Buddington and Lindsley, 1964). Bulk compositions of the titanomagnetite were calculated by combining BSE image processing (Image J software) with point analyses of exsolved ilmenite composition, using a defocused beam for analyses of oxy-exsolved titanomagnetite (cf., Marks and Markl, 2001). The reintegrated composition of the oxy-exsolved titanomagnetite ranges from Usp<sub>50</sub> to Usp<sub>56</sub> in sample AM09 and from Usp<sub>61</sub> to Usp<sub>76</sub> in sample AMJ14. Ilmenite has close to an end-member composition (Ilm<sub>98–93</sub> Hem<sub>2–7</sub>) in both samples.

Most of the PGD do not contain Fe–Ti oxide minerals and, where present, the only one of these minerals observed is unexsolved titanomagnetite. This titanomagnetite has the highest magnetite content of any titanomagnetite in the complex (Usp<sub>13–07</sub>Mt<sub>87–93</sub>).

#### 5.1.7. Mica

All micas analyzed belong to the biotite series, and are characterized by low SiO<sub>2</sub> contents (34.3–36.5 wt.%) and high FeO values (28.4–40.8 wt.%) (Supplementary materials Table 5) classifying them as

annite (Rieder et al., 1998). In type-I nepheline syenite, biotite Mg-numbers (24–30) are higher than in quartz alkali feldspar syenite (1–5).

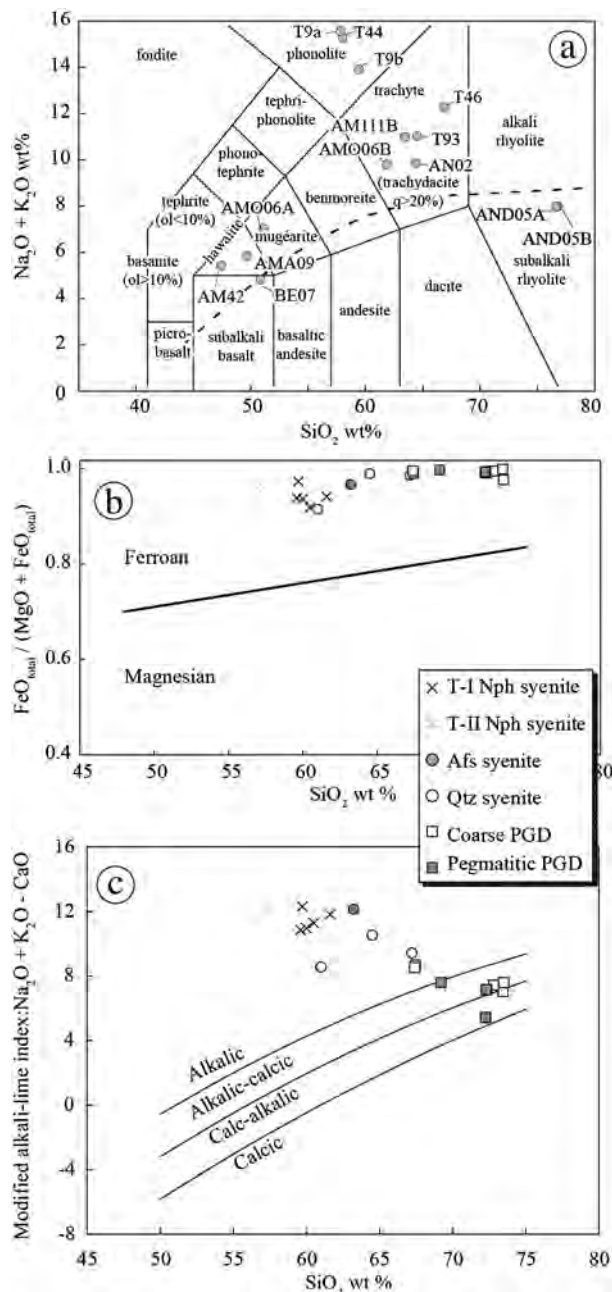
#### 5.2. Whole-rock geochemistry

Representative major and trace-element whole-rock data from thirty-three samples are reported in Supplementary materials Table 6. Normative calculations were performed on these data using the SINCLAS software (Verma et al., 2002). Data for the REE and trace-elements were normalized to chondrite C1 and to primitive mantle, respectively, using the values of McDonough and Sun (1995).

##### 5.2.1. Major elements

**5.2.1.1. Volcanic rocks.** According to the total alkali-silica (TAS) classification scheme of Lebas et al. (1986) (Fig. 11a), the volcanic rocks of the AAC plot in the alkali volcanic field (Miyashiro, 1978), except for the rhyolitic pitchstone (AND05A and AND05B), which is subalkaline. All samples exhibit a bimodal population distribution with a majority of felsic rocks plotting in the trachyte and phonolite fields. The mafic samples have a relatively high SiO<sub>2</sub> content (47.0–48.2 wt.%) and low MgO content (7.5–2.6 wt.%), and as such cannot be considered as strictly primitive volcanic rock. They can be separated into sodic (Na<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O > 2.0 wt.%) (AMA09 and AMO06A) and mildly potassic series (Na<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O < 2.0 wt.%) (BE07 and AM42). Most phonolite and trachyte samples are characterized by high Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents (six samples have Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 5.4 wt.%).

**5.2.1.2. Plutonic rocks.** All the plutonic rocks plot along the A–Q and A–F sides of the Streckeisen (1976) diagram, i.e., their normative composition reflects their alkaline composition, with either quartz or nepheline in the norm. The peralkalinity index [P.I. = molar (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] ranges from 0.83 to 1.09 in the syenites and is always superior to 1 (1.22 to 2.53) in PGD. Owing to their alkali affinity, we used the classification scheme for plutonic rocks proposed by Frost et al. (2001) and Frost and



**Fig. 11.** (a) The TAS classification diagram for volcanic rocks of Lebas et al. (1986) showing the compositions of samples of the various AAC extrusive rock types. The dashed line represents Miyashiro's (1978) division between subalkali and alkali series. (b) A plot of Fe-index ( $0.9 \text{Fe}_2\text{O}_3 / (0.9 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO})$ ) vs.  $\text{SiO}_2$  showing the compositions of the AAC intrusive rock types; the boundary between the ferroan and magnesian rocks is from Frost and Frost (2008). (c) The MALI (Modified Alkali Lime Index;  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - \text{CaO}$ ) vs.  $\text{SiO}_2$  diagram showing the compositions of the AAC intrusive rock types; the boundaries delimiting the fields of calcic, calc-alkalic, alkali-calcic and alkalic granitoids are from Frost and Frost (2008).

Frost (2008, 2011) for A-type granitoids (syenite and granite). Like most peralkaline granitoids worldwide, syenites and PGD of the AAC are strongly ferrian (Fig. 11b) with a Fe-index invariably superior to 0.9 for a wide range of  $\text{SiO}_2$  content (57.2–73.5 wt%). The syenites are strictly alkaline, whereas the PGD tend to be more calcic and compositionally straddle the alkali-calcic and calc-alkali fields (Fig. 11c).

#### 5.2.2. Trace-elements

Chondrite-normalized REE profiles for selected samples of intrusive and extrusive units are presented in Fig. 12. In mafic samples (AMJ09,

AMA09, BE07, AMO06, AM42), all the REE are strongly enriched relative to chondrite, confirming the highly alkaline character of these rocks. The light rare-earth elements (LREE) are moderately enriched with respect to the heavy rare-earth elements (HREE). Concentrations of La are 140 to 350 times higher than that of chondrite. Ytterbium and Lu contents are 11 to 17 times higher than those of chondrite and  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  ratios range from 18 to 22. Peralkaline phonolite and trachyte, as well as nepheline syenites, alkali feldspar syenite and quartz alkali feldspar syenite, display a higher degree of enrichment of LREE over HREE ( $4 \leq (\text{La}/\text{Yb})_N \leq 20$ ). In the PGD, REE profiles vary in shape. Samples with low REE content are characterized by a greater enrichment in HREE over the middle rare-earth elements (MREE) ( $(\text{Gd}/\text{Yb})_N = 0.60\text{--}0.62$ ) compared to REE-rich samples (PGD;  $(\text{Gd}/\text{Yb})_N = 0.84\text{--}1.73$ ). Pegmatitic PGD are the most REE-enriched rocks in the complex, with La contents up to 5000 times chondrite. All the rocks in the AAC, except for the mafic rocks, have strong negative Eu anomalies with  $\text{Eu}/\text{Eu}^*$  ( $[\text{Eu}]_N / [(\text{Sm}_N)(\text{Gd}_N)]^{1/2}$ ) values ranging from 0.05 to 0.57, particularly the rhyolitic pitchstone samples (0.05 and 0.08).

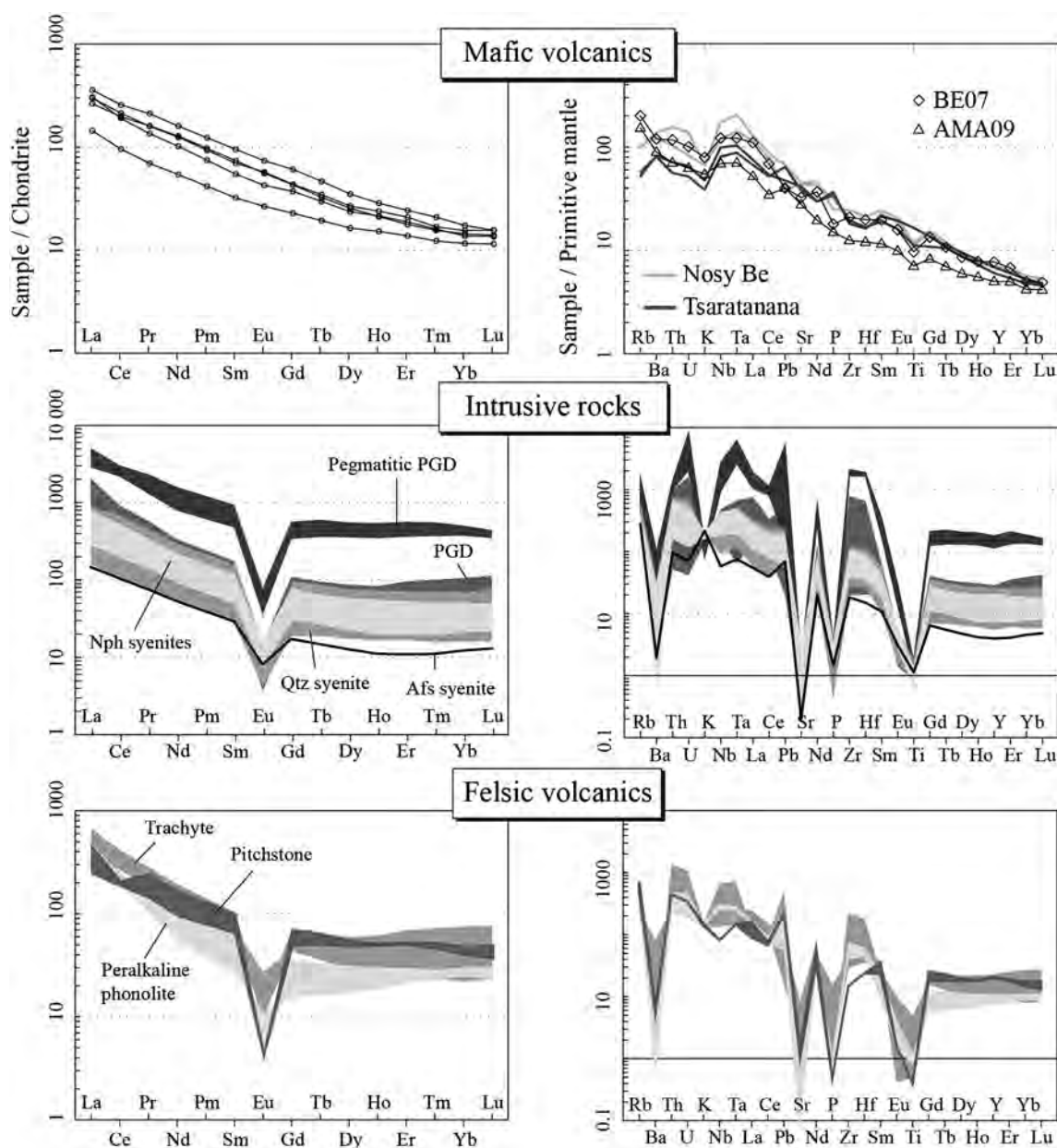
Mantle-normalized incompatible trace-element profiles for selected samples are also shown in Fig. 12, where they are compared with mafic volcanic rocks from Nosy Be (Melluso and Morra, 2000) and Tsaratanana (Buchwaldt, 2006). Mafic samples (BE07 and AMA09) have incompatible element-enriched mantle-normalized profiles typical of OIB with overall negative slopes between La and Lu. They show maxima for Rb, Nb and Ta, whereas K and Ti display negative anomalies compared with elements of similar incompatibility. The syenites, PGD, phonolite, trachyte, and rhyolitic pitchstone are all characterized by pronounced negative anomalies in Ba, Sr, P and Ti. In a same group of rocks, K shows positive or negative anomalies with respect to neighboring elements (Fig. 12).

In addition to the above, other significant elements analyzed include F and Li. The fluorine content is particularly elevated in type-I nepheline syenite (1400–2700 ppm) and PGD (2000–4900 ppm) but slightly lower in pegmatitic PGD (400 and 700 ppm) and rhyolitic pitchstone (600 and 1100 ppm). Lithium concentrations are <10 ppm in PGD, around 20 ppm in type-I nepheline syenite, and reach 80 ppm in pegmatitic PGD.

#### 5.3. U–Pb age determinations

In the northwestern region of Madagascar, all volcanic activity occurred during the Cenozoic, with published ages ranging from 27.5 to 0.5 Ma (Table 1). No geochronological data were available for the AAC prior to this study, and the timing of its emplacement was therefore estimated from cross-cutting relationships. These relationships showed that it was emplaced after the Middle Jurassic, which corresponds to the age of the youngest sedimentary rocks intruded by the complex. As part of the current study, U–Pb analyses were performed on zircon from three samples: the first two were collected from the AAC, namely a type-I nepheline syenite (T14) from the inner part of the syenitic ring-dike and a coarse-grained PGD (T108) (Fig. 1b). The third sample was collected from a quartz alkali feldspar syenite in the neighboring Manongarivo complex, which was sampled during an earlier visit to this site (T52). The U–Pb analytical data are given in Supplementary materials Table 7.

In the type-I nepheline syenite sample, the zircon is light pink colored and occurs as euhedral prisms of moderate length. Nineteen of the 21 spots measured define a discordia line on a U–Pb Concordia diagram with a lower intercept at  $24.2 \pm 0.6$  Ma (Fig. 13a) and an upper intercept close to the common Pb composition for the same age. Zircon crystals from the PGD are small, yellow and weakly translucent with a short prismatic habit. Thirteen spots were measured on nine grains. They plot on a poorly defined discordia line (MSWD = 8.4) with a lower intercept at  $23.5 \pm 6.8$  Ma (Fig. 13b). We attribute this large analytical error to a significant common Pb contribution related to a



**Fig. 12.** Chondrite-normalized REE and trace-element abundance plots of the compositions of samples of AAC extrusive and intrusive rock types, normalized to chondrite and primitive mantle, respectively, using the data of McDonough and Sun (1995). Also shown are the compositions of mafic volcanics from Nosy Be (Melluso and Morra, 2000) and Tsaratanana (Buchwaldt, 2006).

metamict zircon lattice and the occurrence of numerous common Pb-enriched micro-inclusions in the crystals. Zircon from the Manongarivo quartz alkali feldspar syenite forms short prismatic pink grains. Cathodoluminescence images commonly display evidence of sector zoning. Of the 22 spots analyzed on 18 grains, 21 plot on a Discordia line with a lower intercept at  $23.7 \pm 0.5$  Ma (Fig. 13c). These three geochronological results are homogeneous and, within error, yield a Cenozoic age of ca. 24 Ma, i.e., close to that of the Oligocene–Miocene boundary, and are interpreted to represent the crystallization age of the plutonic rocks from the Ambohimirahavy and Manongarivo alkaline complexes.

#### 5.4. Sr–Nd isotope data

Radiogenic isotopic data from three mafic volcanic rocks (alkali basalt, ankaramite and camptonite) and seven felsic plutonic rocks (type-I and type-II nepheline syenites, alkali feldspar syenite, quartz

alkali feldspar syenite, PGD and pegmatitic PGD) are reported in Supplementary materials Table 7 and shown in Fig. 14a. The mafic volcanic rocks have high initial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  values ranging from 0.70443 to 0.70553, whereas the initial  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratios of these rocks are restricted to relatively low values, between 0.51268 and 0.51271 ( $\epsilon_{\text{Nd}} [25 \text{ Ma}] = +1.8$  to  $+2.4$ ). In the plutonic rocks, the initial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio ranges from 0.70616 to 0.72588 and the initial  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratio from 0.51251 to 0.51269 ( $\epsilon_{\text{Nd}} [25 \text{ Ma}] = -1.5$  to  $+1.9$ ). The  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  ratio in the mafic volcanic rocks is low ( $<0.2$ ), whereas in the felsic plutonic rocks it is higher and varies greatly (2.5 to 57.4).

#### 5.5. Temperature, oxygen fugacity and $\text{SiO}_2$ activity

Nepheline and feldspar compositions were used to evaluate the temperature of formation of the nepheline syenites and alkali feldspar syenites, respectively. More precise estimates of the



**Table 1**  
Ages of Cenozoic volcanic rocks in northwestern Madagascar.

		Location	Rock type	Method	Age $\pm$ error (Ma)	Reference
Volcanic rocks	Ambre massif	Ambre mountain	Basanite	K–Ar	1.88 $\pm$ 0.13	Bardintzeff et al. (2010)
			Basalt	$^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$	11.55 $\pm$ 4.71	
			Phonolite	$^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$	6.99 $\pm$ 0.09	Emerick and Duncan (1982, 1983)
			Basanite	K–Ar	0.83 $\pm$ 0.02	
		Bobaomby	Hawaïte	$^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$	12.10 $\pm$ 0.20	Cucciniello et al. (2011)
			Phonolite	K–Ar	9.38 $\pm$ 0.45	Emerick and Duncan (1982, 1983)
				K–Ar	9.10 $\pm$ 0.57	
				$^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$	10.14 $\pm$ 0.07	Emerick and Duncan (1982, 1983)
				$^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$	10.56 $\pm$ 0.09	
		Nosy Mitsa	Trachyte	K–Ar	9.97 $\pm$ 0.14	Emerick and Duncan (1982, 1983)
			Trachyte	K–Ar	4.66 $\pm$ 0.12	
	Nosy Be area	Nosy Be	Basanite	$^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$	0.90 $\pm$ 0.02	BGS-USGS-GLW (2008)
				K–Ar	1.64 $\pm$ 0.07	
				K–Ar	0.55 $\pm$ 0.04	Bardintzeff et al. (2010)
				$^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$	13.53 $\pm$ 5.31	
		Tsaratanana	Basalt	K–Ar	7.32 $\pm$ 0.26	Buchwaldt (2006)
			Phonolite	$^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$	15.41 $\pm$ 0.07	
			Trachyte	$^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$	17.44 $\pm$ 0.06	Emerick and Duncan (1982, 1983)
				$^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$	17.51 $\pm$ 0.06	
				$^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$	17.75 $\pm$ 0.06	Buchwaldt (2006)
				$^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$	15.48 $\pm$ 0.05	
Plutonic rocks	Ankaramy Ankify	Nosy Iranja	Phonolite	$^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$	23.82 $\pm$ 0.30	BGS-USGS-GLW (2008)
			Microgranite	$^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$	27.46 $\pm$ 0.47	
			Granite	$^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$	23.81 $\pm$ 0.06	Buchwaldt (2006)
			Gabbro	$^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$	20.18 $\pm$ 0.06	
	SW of Ambohimirahavavy Lokobe	Nosy Komba	Syenite	$^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$	20.18 $\pm$ 0.06	BGS-USGS-GLW (2008)
			Monzonite	$^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$	21.03 $\pm$ 0.05	
			Gabbro	$^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$	20.73 $\pm$ 0.05	BGS-USGS-GLW (2008)
				$^{40}\text{Ar}$ – $^{39}\text{Ar}$	20.73 $\pm$ 0.05	

temperature and other intensive parameters (oxygen fugacity and  $\text{SiO}_2$  activity ( $a\text{SiO}_2$ )) that prevailed during crystallization and evolution of type-I nepheline syenites were made using QUILF, a computer program that makes use of equilibria among olivine, Ca–Mg pyroxene and Fe–Ti oxides (see Frost and Lindsley, (1992); Lindsley and Frost, (1992) for the theory and applications). The code uses exchanges of Fe, Mg and Ca between clinopyroxene and olivine to determine temperature, from which oxygen fugacity and  $a\text{SiO}_2$  are calculated based on equilibria among the above minerals and titanomagnetite. In performing these calculations, we used compositions of the core of olivine and of the most Fe-rich Cpx-I to minimize possible effects of re-equilibration. For each sample, we used the entire compositional spectra of titanomagnetite crystals that are texturally in equilibrium with olivine and Cpx-I, thus obtaining boxes in T– $f\text{O}_2$  space such as in Fig. 18 (discussed later). In addition, temperature and oxygen fugacity were calculated with QUILF for quartz alkali feldspar syenite and alkali feldspar syenite using equilibria between titanomagnetite and ilmenite. Pressure was assumed to be 1 kbar for the above calculations, based on the shallow depth of emplacement suggested by the well-preserved caldera structure and the presence of volcanic rocks.

Fig. 15a shows that type-I nepheline syenite crystallized between 1000 and 700 °C, with a possible proxy for the liquidus indicated by precipitation of early nepheline (sample T14). Type-II nepheline syenite crystallized from 800 to 700 °C (Fig. 15a). Compositions of the cores of unexsolved feldspar from alkali feldspar syenite and quartz alkali feldspar syenite (Fig. 15b) yielded a minimum crystallization temperature of  $\geq 700$  °C. Using QUILF, the compositional range of olivine and Cpx-I in type-I nepheline syenite yielded temperatures from 805 to 720 °C. Considering all titanomagnetite compositions, we obtained an oxygen fugacity from  $-0.4$  to  $-0.8$   $\Delta\text{FMQ}$  (fayalite–magnetite–quartz buffer) and an  $a\text{SiO}_2$  from 0.7 to 0.6. In the quartz alkali feldspar and alkali feldspar syenite, reintegrated compositions of titanomagnetite yielded a larger range of temperatures of 860 to 570 °C at an oxygen fugacity below FMQ ( $\Delta\text{FMQ} = 1.5$  to  $-3.8$ ).

Mineralogical assemblages in type-II nepheline syenite and PGD were not suitable for such calculations. Nevertheless, most PGD samples

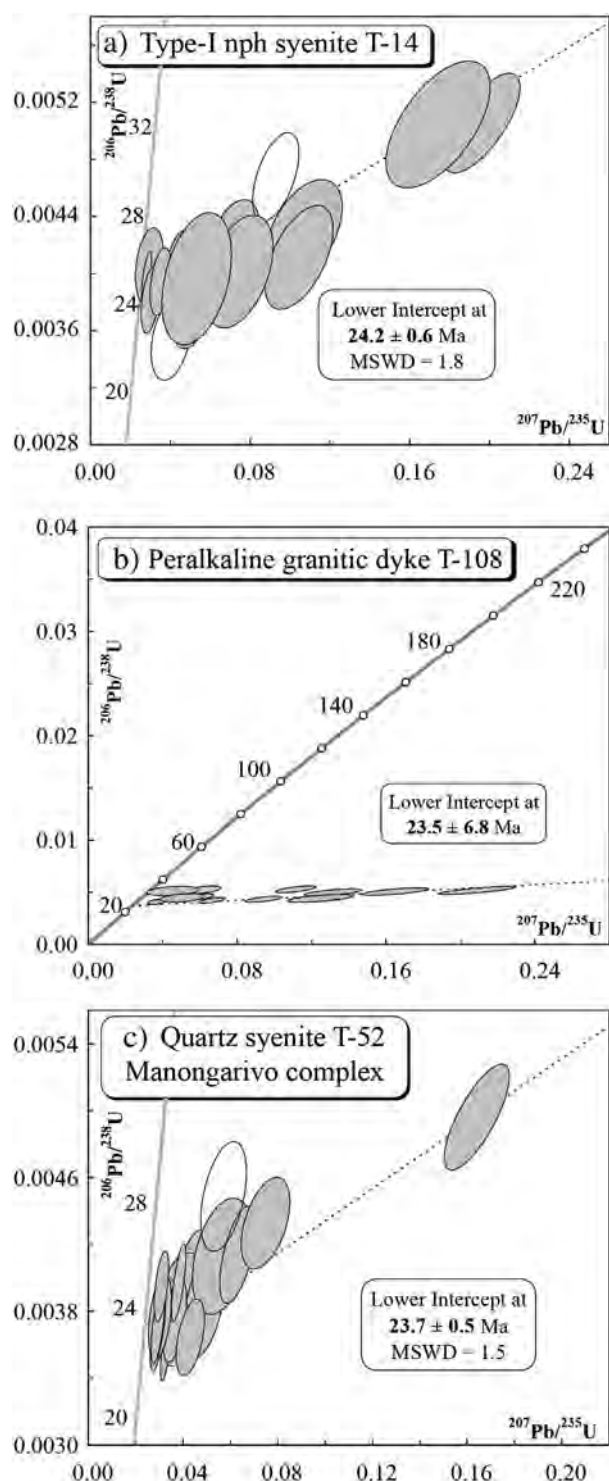
are characterized by a pegmatitic texture and a fluxing element-rich melt composition ( $\text{H}_2\text{O}$  and F), suggesting a low crystallization temperature ( $<500$  °C; e.g., London, 2008). In addition, the common textural relations of overgrowths of aegirine on arfvedsonite ( $\pm$  Ti-poor magnetite) indicate conditions of increasing oxygen fugacity (Evans, 2007; Gysi and Williams-Jones, 2013).

## 6. Discussion

### 6.1. Geodynamic considerations

Emerick and Duncan (1982, 1983) related alkaline volcanism in the northwest of Madagascar to the Seychelles–Comores hot spot based on increasing ages of volcanic centers from the Comores to northern Madagascar. Nougier et al. (1986) proposed that the volcanism was controlled by reactivation of deep, old lithospheric fractures. A compilation of available age determinations of alkaline rocks from northern Madagascar (Table 1), together with the ages determined in this study, do not show a clear petrological evolution. Instead, they suggest two periods of alkaline igneous activity, an older period (27 to 20 Ma) during which the activity was mainly intrusive followed by a younger period (17 Ma to present) dominated by extrusive rocks. This rules out the hot spot hypothesis for the AAC.

Northern Madagascar presents several structural elements with similar orientations. From Fig. 1, it is evident that there is a strong NW–SE alignment of alkaline complexes parallel to the Sandrakota shear zone, a major tectonic break active during the East African Orogeny (ca. 540 Ma; Thomas et al., 2009). Our own mapping of the AAC, based on aeromagnetic data from Tantalus REE (confidential data), highlights numerous mafic dykes aligned mostly NW–SE, i.e., sub-parallel to the long axis of the complex (Fig. 1b), and a few of these dykes roughly orthogonal to it (NE–SW). Mafic dyke swarms with similar orientations (NNW–SSE and ENE–SSW) have been reported in the Bobaomby region (Melluso et al., 2007b). Finally, Chorowicz et al. (1997) showed that, in the Massif d'Ambre, volcanic edifices are located on a conjugate fault system with NW and NE directions. The above



**Fig. 13.** U–Pb Concordia diagrams for two samples from the AAC, (a) type-I nepheline syenite (T14) and (b) PGD (T108), and (c) a quartz alkali feldspar syenite (T52) sample from the neighboring Manongarivo alkaline complex.

observations suggest that emplacement of the AAC was controlled by NW–SE lithospheric fractures inherited from the East African Orogeny, a hypothesis that is supported by the northwest trend of the present-day seismicity in Madagascar (De Wit, 2003). A similar interpretation, i.e., reactivation of pre-existing lithospheric fractures by asthenospheric convective rolls, was suggested for the “Cameroon hot line” in central Africa, which presents an analogous alignment of alkaline volcanic complexes that are not obviously related to a rift zone (Deruelle et al., 2007).

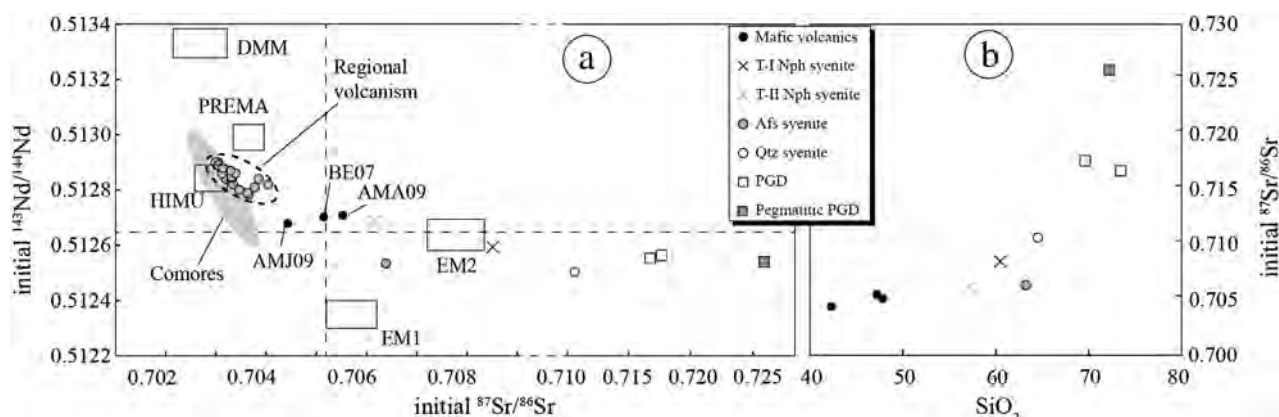
## 6.2. Origin and nature of parental magma

Mafic volcanic dykes occur throughout the AAC. Field relationships, such as their close spatial association with syeno-trachytic dykes (Fig. 2f), show clearly that they belong to the same magmatic episode. Consequently, they represent the best candidates for the study of its source. The MgO (7.5 and 5.9 wt.%), Cr (230 and 450 ppm) and Ni concentrations (108 and 86 ppm) of alkali basalt samples (AMA09 and BE07) attest to their near-primitive nature, although they suggest that minor fractionation of olivine ± clinopyroxenes ± Fe–Ti oxides already took place before their emplacement. Their low Zr/Nb (~2.8) and La/Nb (~0.8), high Zr/Y (>6) as well as a strong LREE-enriched profile ( $12 \leq (\text{La/Yb})_N \leq 22$ ), are typical of within-plate basalts. Except for a high Rb content, the mantle-normalized trace-element profiles of these alkali basalts are similar to those reported by Melluso and Morra (2000), Melluso et al. (2007b) for the Nosy Be and Bobaomby basanites and by Buchwaldt (2006) for the mafic dykes of the Massif of Tsaratanana, which is characterized by K and Ti troughs with a smooth decrease in the concentrations of elements towards the HREE (Fig. 12). A negative K anomaly is a common feature in mafic alkaline lavas and implies either crystallization of a K-bearing phase (K-richrichterite, phlogopite) or buffering by residual K-rich phases during partial melting (Class and Goldstein, 1997; Kolb et al., 2012). Early crystallization of amphibole or phlogopite in the AAC is an unlikely explanation, as we did not find these minerals in the basaltic rocks. Based on the much smaller amphibole–liquid partition coefficient of Nb ( $A_{\text{Nb}}^{\text{Amph/L}}$ ) than K ( $A_{\text{K}}^{\text{Amph/L}}$ ), and on the K vs. Nb trend for their samples, Melluso and Morra (2000) and Melluso et al. (2007b) ruled out the idea of the presence of residual amphibole in the source region for the Nosy Be and Bobaomby basanites, and suggested that the negative potassium anomaly reflected the source composition. These authors estimated that the basanites from both areas were the products of 3% to 5% partial melting of an incompatible element-enriched lithospheric mantle. Nevertheless, a recent review of the partitioning behavior of trace-elements between amphibole and liquid shows that the value of  $A_{\text{Nb}}^{\text{Amph/L}}$  is highly variable (0.06–1.63) and strongly related to the  $A_{\text{Ti}}^{\text{Amph/L}}$ . Therefore, in amphibole, the partition coefficient of Nb is not necessarily much smaller than that of K. They also showed that the partition coefficients of both Ti and K can be particularly elevated for this mineral. In conclusion, we suggest that the negative Ti and K anomalies, and by analogy the mafic melt, resulted from low degrees of partial melting of an amphibole-bearing mantle source with residual amphibole. In addition, identification of amphibole in the source region implies that fluid-driven metasomatism occurred prior to melting.

The isotopic composition of mafic volcanics in the AAC shows lower  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  and higher  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  values than those of similar rocks in neighboring volcanic centers (Buchwaldt, 2006; Cucciniello et al., 2011; Melluso and Morra, 2000) (Fig. 14a). We rule out the possibility that the isotopic signature of these rocks is due to alteration at a subsolidus because of the freshness of the samples. Instead, we consider the above difference to be further evidence for metasomatism in the AAC source. The scatter of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios (0.704428–0.705524) compared to the small variation in  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratios (0.51268–0.51271) could reflect a high mobility of Rb and Sr in the fluid with respect to Nd. However, mixing of the mafic rocks with more evolved contaminated melts cannot be excluded, nor the possibility that their parental melts interacted with the crust during ascent. Another possible explanation for the wide  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  range, is contamination by Jurassic limestone host, which inherited the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  isotopic composition from that of seawater, which was consistently greater than 0.7070 throughout the Mesozoic (Smalley et al., 1994).

## 6.3. Early-stage mixing of basaltic and evolved melts

Reversely zoned clinopyroxene crystals such as those with green cores in the alkali basalt (Fig. 9) are documented from several alkali

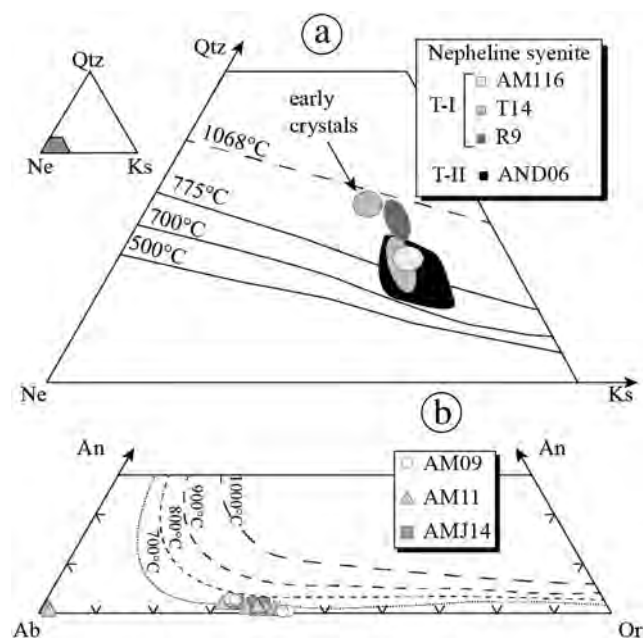


**Fig. 14.** (a) A plot of initial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  versus initial  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratios of extrusive and intrusive rock samples from the AAC. Corresponding values of volcanic rocks from elsewhere in Northern Madagascar are also shown (Buchwaldt, 2006; Melluso and Morra, 2000). (b) A plot of  $\text{SiO}_2$  versus initial  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  for the same samples.

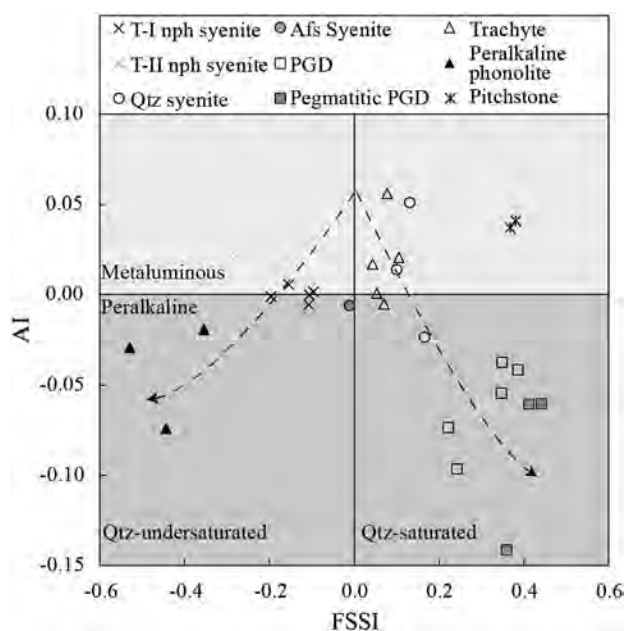
provinces worldwide (Pilet et al., 2002 and references therein; Tappe, 2004). Three hypotheses have been proposed to explain the reverse zonation: (i) the cores and rims are cognate phases, and the reverse zonation is due either to an oxygen fugacity increase or sinking of the crystal into a more mafic portion of the magma chamber (Borley et al., 1971), (ii) the crystals are xenocrysts derived from the disaggregation of clinopyroxene-rich ultramafic xenoliths (Barton and Bergen, 1981), and (iii) they are xenocrysts that crystallized in an evolved magma, which subsequently interacted with a more primitive magma (Brooks and Printzla, 1978). A change in either the composition of the surrounding melt or in other intensive parameters would produce a rather progressive compositional change, whereas we observed a sharp chemical boundary between the core and the inner rim. Rounded core shapes provide good evidence for resorption before crystallization of the inner rim, which is more consistent with the cores being xenocrysts. In the same samples, plagioclase phenocrysts show similar rounded cores with alkali feldspar overgrowths, consistent with the above conclusions and with mixing of basaltic and evolved magmas.

Similarly, amphibole in the peralkaline phonolite shows a sharp compositional break between core and rim (Fig. 7c). The latter has higher Mg and lower  $\text{Fe}^{2+}$  contents, corresponding to a reverse zonation. Also similarly to the clinopyroxene, the rounded shape of the core indicates partial resorption. Thus, we propose that amphibole cores are xenocrysts that crystallized from an evolved magma and subsequently were incorporated in a more mafic magma. The nature of the latter can be inferred from the chemical composition of the rim of ferri-kaersutite, which is close to that of the ferri-kaersutite megacrysts in the camptonite (Fig. 5c, Supplementary materials Table 2). It therefore follows that the rims of reversely zoned amphibole most likely crystallized in a camptonitic melt and the crystals were subsequently incorporated in the peralkaline phonolite as xenocrysts. Melluso et al. (2007b) described similar amphibole in phonolite and tephrite from the Bobaomby peninsula, with very different compositions from those of the host rock, as in our case.

The rims of pyroxene crystals in the basalt are normally zoned, with enrichment in Al, Ti,  $\text{Fe}^{2+}$  and depletion in Si and Mg, from the inner to the outer parts. Coupled substitution of Al and Ti in diopside can be

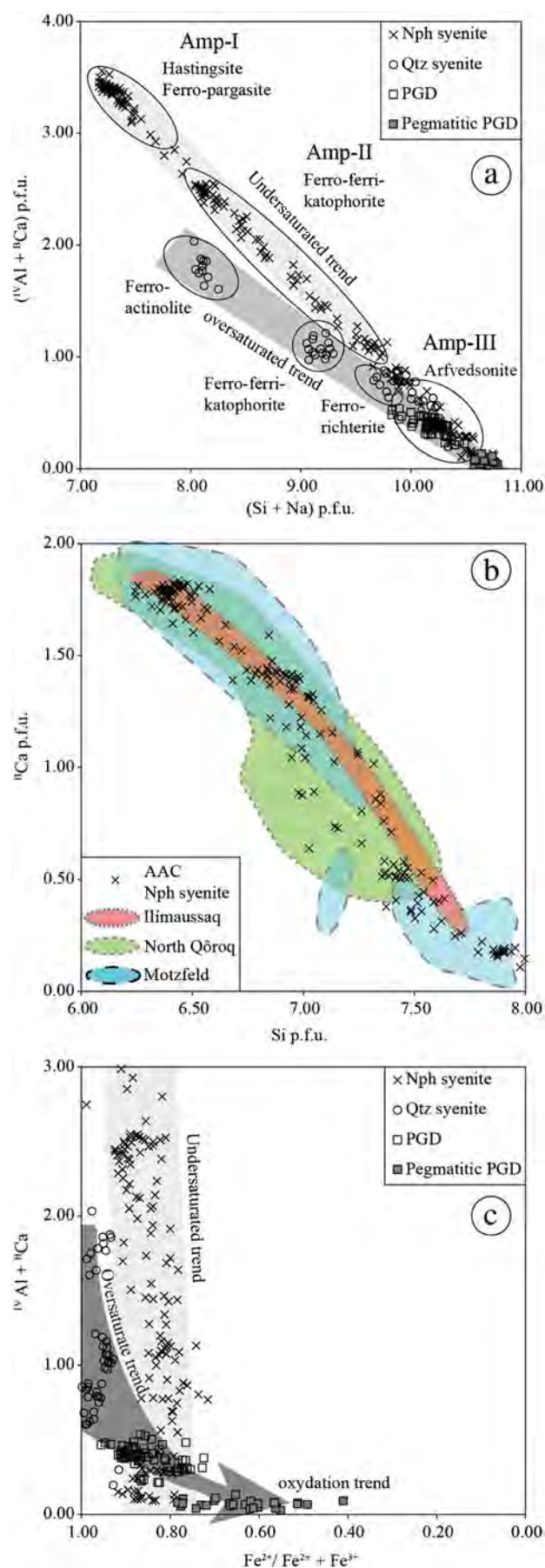


**Fig. 15.** (a) Compositions of AAC nepheline illustrated on the nepheline–quartz–kalsilite ternary diagram, together with isotherms, from Hamilton (1961). (b) Compositions of feldspar in the alkali feldspar syenite (AMJ14) and quartz alkali feldspar syenite (AM09 and AM11) illustrated using the Ab–An–Or ternary diagram. Feldspar solvus after Elkins and Grove (1990).



**Fig. 16.** AI (alkalinity index;  $\text{AI} = [\text{K} + \text{Na}]$ ) vs. FSSI (Feldspathoid Silica Saturation Index; normative  $[\text{Q-Lc-2}(\text{Ne} + \text{Kp})]/100$ ) diagram from Frost and Frost (2008) showing two differentiation trends for rocks from the AAC.





described by the exchange reaction  $Mg^{2+} + 2 Si^{4+} = Ti^{4+} + 2 Al^{3+}$  (Yagi and Onuma, 1967). As the solubility of Ti in clinopyroxene increases at low pressure (Sepp and Kunzmann, 2001), we interpret the rims to have recorded crystallization conditions under decreasing confining pressure, consistent with ascent from a deep source.

#### 6.4. Peralkalinity and bimodal evolution

The igneous rocks of the AAC range in composition from silica-undersaturated to -oversaturated and display a relatively wide range of peralkalinity index values (0.82 to 2.53). The coupled evolution of alkalinity and silica-saturation is illustrated in Fig. 16, which displays two opposing peralkaline trends, one towards the undersaturated field and the other to the oversaturated field. The evolution in peralkalinity is partly a result of the “plagioclase effect” (Bowen, 1945), in which the formation of calcic plagioclase consumes Al but little Na and K. This process is consistent with the strong negative Eu anomaly displayed by the REE spectra of all the evolved rocks (Fig. 12). It is also consistent with an alkali basaltic source for the AAC, rather than a nephelinitic source (Marks et al., 2011). Nonetheless, it should be noted that metaluminous rocks also display negative Eu anomalies, implying an additional role of alkali feldspar fractionation in the evolution of the melt, as suggested by the Ba and Sr troughs (Fig. 12). Negative P and Ti anomalies likewise indicate fractionation of apatite and titanomagnetite.

Plagioclase and alkali feldspar segregation alone cannot explain the formation of cogenetic under- and oversaturated rocks. The fact that the  $^{143}Nd/^{144}Nd_i$  ratios for the nepheline syenite and mafic samples have very similar ranges (Fig. 14a) is a good indication that the undersaturated syenitic melt was derived from the mafic melt. The Sr data display a trend of increasing  $^{87}Sr/^{86}Sr_i$  with increasing differentiation (Fig. 14b), typical of crustal contamination (DePaolo, 1981). Therefore, we propose that crustal contamination of the mantle-derived undersaturated magma undergoing fractional crystallization of plagioclase and alkali feldspar is a plausible mechanism to explain the formation of the silica-oversaturated rocks.

The variation in amphibole composition provides further information on the evolution of the melt in the AAC. From Fig. 17a it is evident that amphiboles in the silica-over- and -undersaturated rocks follow separate trends, although both evolve towards the Na-rich end-member. Amphibole in undersaturated samples shows a greater variation in Si and Ca contents, and a progressive and continuous evolution towards the Ca-poor (Na-rich) and Si-rich member, similar to the primary magmatic trend of Mitchell (1990). The variation in amphibole composition in the nepheline syenites is comparable to that of the silica-undersaturated complexes of Ilímaussaq, Motzfeld and North Qôroq (Fig. 17b). The amphibole of the four complexes follows very similar trends towards Si-rich and Ca-poor compositions consistent with the observation that progressive crystallization of an undersaturated melt in a closed system leads to successively more peralkaline melt.

In the oversaturated rocks, the amphibole compositional range is limited to low Ca and high Si contents (Fig. 17a). Although we cannot rule out the possibility that we did not sample the most primitive members of the Qtz-normative suite, it is evident that if we extrapolate the trend to higher Ca content, the Si content will invariably be higher than that for the Ne-normative suite. This reflects a higher Si activity in the melt, which is to be expected from crustal contamination of a mantle-derived Ne-normative magma, as suggested above for formation of the oversaturated rocks.

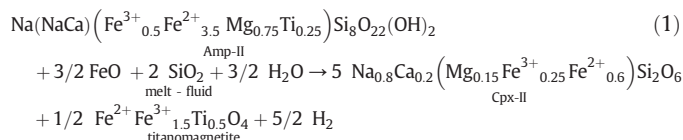
**Fig. 17.** (a) Correlation diagram of  $^{IV}Al + ^8Ca$  vs.  $Si + Na$  for amphiboles from the AAC complex. The light gray and the dark gray zones represent the silica-undersaturated and silica-oversaturated trend, respectively. The oval shapes outline the compositional range of the amphibole types denoted by the labels. (b) The compositional evolution of amphibole in nepheline syenite from the AAC (this study) and several complexes from the Gardar province (data from Mitchell, 1990). (c) Evolution of the  $Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+})$  ratio in silica-oversaturated and -undersaturated rocks of the AAC.

The composition of the amphibole indicates that the oversaturated suite also differs from the undersaturated suite in terms of  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$  (Fig. 17c). In Fig. 17c, it can be seen that, although amphiboles in the silica-undersaturated rocks form a nearly vertical trend, the data for the oversaturated rocks display a trend of clearly increasing  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$  ratio with differentiation. The PGD, which are the most evolved unit, have by far the highest  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$  values. This trend corresponds to the oxidation trend described by Strong and Taylor (1984).

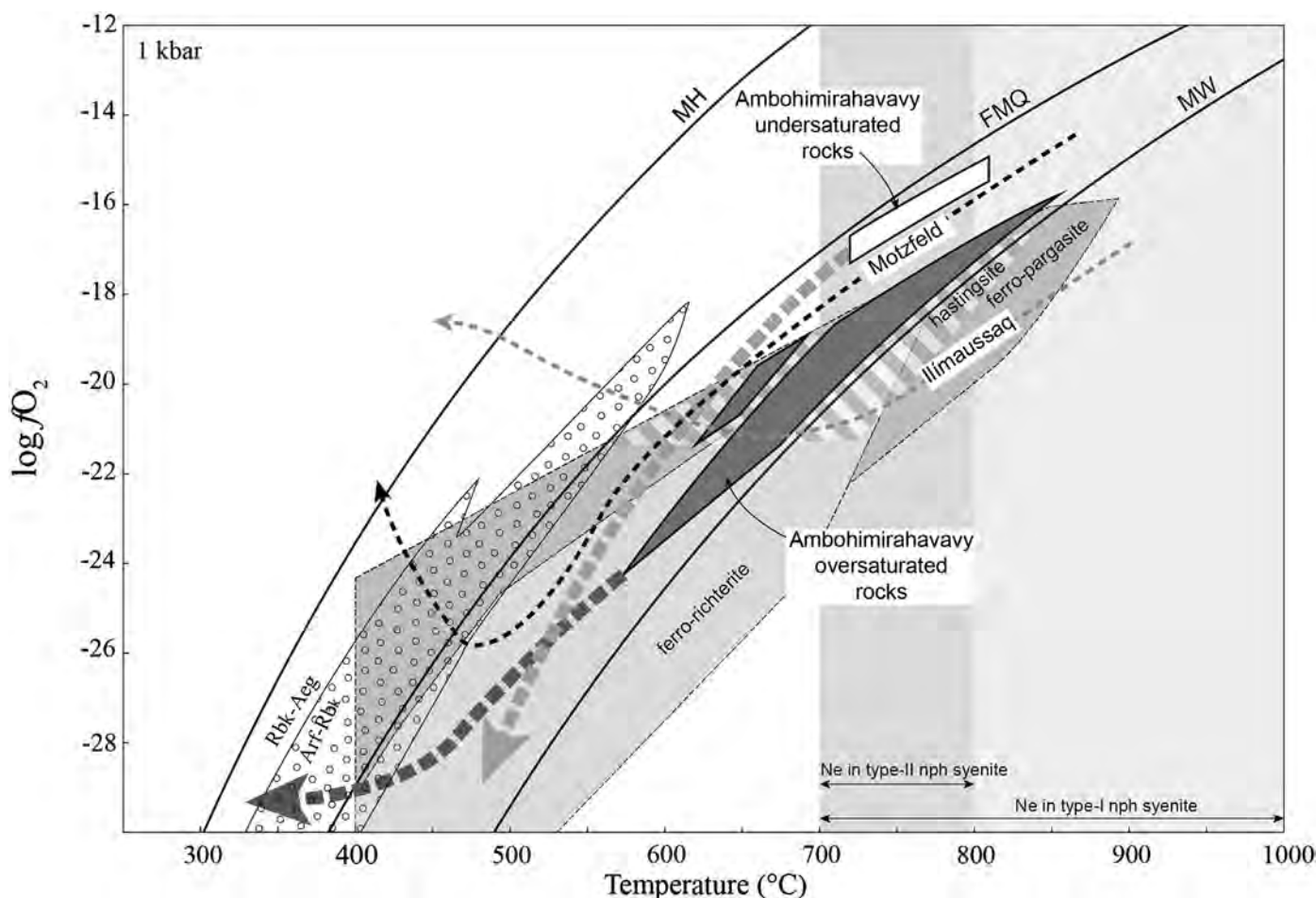
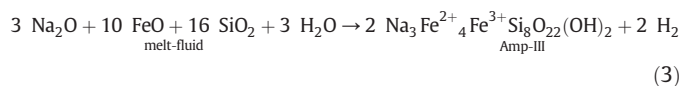
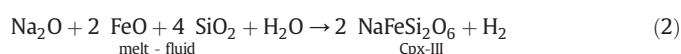
#### 6.5. Influence of oxygen fugacity on late crystallizing phases

In previous paragraphs, we have discussed the effect of plagioclase and alkali feldspar segregation in driving the melt to peralkaline compositions. However, oxygen fugacity is also known to play an important role in the evolution of alkaline magmatic systems (Markl et al., 2010). As described in an earlier chapter, at early stages in the crystallization of the silica-undersaturated suite, the assemblage clinopyroxene–olivine–titanomagnetite buffered oxygen fugacity to values slightly below FMQ (Fig. 18). With cooling, the appearance of amphibole (Amp-I) constrained oxygen fugacity to somewhat more reducing conditions (field of hastingsite–ferro-pargasite in Fig. 18). Evolving amphibole composition and textures provide further information on the oxidation state of the cooling melt. Firstly, the sharp zonation from Amp-I to Amp-II (pargasitic core to katophoritic rim, i.e., replacement of Ca by Na in the

B site; Fig. 7a) shows that, after resorption, early Amp-I reacted with a more peroxidic melt. With further cooling, development of a coronitic overgrowth on the Amp-II rim (Fig. 7a), i.e., decomposition of katophorite to form titanomagnetite plus Cpx-II, suggests interaction of the mineral with an even more differentiated melt that started exsolving a fluid phase, according to the reaction:



The stoichiometry of Reaction (1) shows that as long as katophoritic amphibole reacts, the melt is driven towards more reducing conditions. At the end of this reaction, the latest varieties of aegirine (Cpx-III) or arfvedsonite (Amp-III) crystallized progressively from the remaining fluid-rich peroxidic melt, according to the reactions (Markl et al., 2010):



**Fig. 18.** A  $T$ – $f\text{O}_2$  diagram showing the estimated crystallization conditions for the silica-undersaturated and -oversaturated rocks of the AAC and their respective  $T$ – $f\text{O}_2$  paths (bold dashed arrowed lines). The silica-undersaturated rocks of the Ilimaussaq (Markl et al., 2001) and Motzfeld (Schonenberger and Markl, 2008) complexes are shown for comparison. The hastingsite, ferro-pargasite and ferro-richertite stability fields are from Thomas (1982), Gilbert (1966) and Charles (1975) respectively. The stability field of the arfvedsonite-riebeckite solid solution is from Evans (2007).

which further reduced the residual melt (Fig. 18). The high Zr content measured in Cpx-III from nepheline syenite is consistent with increasingly reduced conditions (e.g. Jones and Peckett, 1981).

Information on the final stages of crystallization can be derived from the composition of the outer rims of late-stage Amp-III and Cpx-III, which recorded a sharp decrease in Zr content, as well as F content in the case of amphibole (Fig. 7b). A plausible explanation for this behavior is exsolution of a F-rich fluid. The experiments of Keppler (1993) have shown that Zr solubility in a melt is dependent on its F content. It has also been demonstrated experimentally that F-rich aqueous fluids have the potential to transport significant Zr in solution (Migdisov et al., 2011). Thus, separation of a fluid phase could easily have removed both elements from the melt. This fluid was also Na-rich, as indicated by widespread albitization of alkali feldspar and late precipitation of analcime (Fig. 3e).

Constraints on temperature and oxygen fugacity for the oversaturated syenites (Fig. 18) show that this magma crystallized at more reduced conditions than its undersaturated counterpart. With cooling, oxygen fugacity was controlled by the appearance of ferro-richterite. In contrast to the undersaturated suite, the latest stages of evolution of the oversaturated melt were marked by a deviation towards much more oxidizing conditions (Fig. 18), imposed by the occurrence of aegirine replacing or overgrowing arfvedsonite in PGD (Fig. 4c and d) (Evans, 2007; Gysi and Williams-Jones, 2013; Marks et al., 2003).

Further information on the evolution of the two suites can be obtained from the composition of the sodic amphiboles. In the PGD, arfvedsonite has lower  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and MnO and higher F and  $\text{Li}_2\text{O}$  contents than Amp-III in nepheline syenites. Although the variations of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and MnO could be accounted for by differences in melt composition at late stages of crystallization, the similarities in whole-rock F and Li concentrations for the two lithologies (Supplementary materials Table 6) excludes this possibility at least for these elements. A more probable explanation is that unlike the nepheline syenites the PGD did not exsolve a fluid phase until well after Na-amphibole crystallized. Consequently, F and Li were still available in the melt to be incorporated in amphibole. In addition, a very late fluid exsolution is consistent with local production of late melts strongly enriched in volatiles and in HFSE, leading to the formation of rare eudialyte-bearing agpaite granite (Estrade et al., 2014). Furthermore, it is known that incorporation of Li into Na-amphibole is achieved by the substitution  $\text{M}^{3+}\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{M}^{3+}\text{Li} + \text{Fe}^{3+}$  (e.g. Hawthorne et al., 1993; Marks et al., 2003), which is controlled by oxygen fugacity (Marks et al., 2007). Therefore, the high Li content of the amphibole in the silica-oversaturated rocks is also consistent with a more oxidized melt as crystallization proceeded, as shown above. Similarly, the low Li content of Na-amphibole in the nepheline syenite is consistent with increasingly more reducing conditions during crystallization of the undersaturated magma.

At this point, it would have been interesting to compare the T- $f\text{O}_2$  path of the AAC with that of other alkaline complexes of the peninsula. Unfortunately, such data do not exist, thus we compared our data with well-studied alkaline complexes in the Gardar province (Fig. 18). Miaskitic silica-undersaturated units of the Motzfeld intrusion crystallized under relatively reducing conditions ( $\Delta\text{FMQ} = -0.5$  to  $-2.0$ ) from 850 to 600 °C (Schonenberger and Markl, 2008); the presence of hematite in the late agpaite undersaturated intrusion in the Motzfeld intrusion provides evidence of oxidation during late-stage alteration, at a temperature below 500 °C. The Ilímaussaq intrusive complex started crystallizing at extremely reduced conditions, below the MW buffer (Markl et al., 2001). Similarly to the Motzfeld intrusion, late, evolved phases deviated in their cooling paths to higher oxygen fugacity conditions along the arfvedsonite–aegirine–aenigmatite equilibrium boundary, completing their crystallization above the MH buffer, as indicated by the presence of the aegirine–hematite pair. The cooling path of the silica-undersaturated rocks of the AAC complex is comparable to that of the Motzfeld magmas, although in the former there is no

evidence for a late increase in oxygen fugacity. Nevertheless, replacement of arfvedsonite by aegirine in the oversaturated AAC phases argues for a similar oxygen fugacity increase, albeit not to such oxidized conditions as for the Gardar equivalents, as indicated by the absence of hematite.

## 7. Conclusions

The Ambohimirahavy complex is a rare-metal-rich volcano-plutonic ring-dyke complex of alkaline affinity consisting of silica-undersaturated and silica-oversaturated units. New U–Pb ages indicate that intrusion took place during the Oligo–Miocene boundary (c.a. 24 Ma), consistent with available ages of the regional magmatism. The NW–SE orientation of the AAC, parallel to the Sandrakota shear zone, and its alignment with other complexes in the region, is consistent with a structural control of the Cenozoic magmatism, i.e., by deep, old NW–SE lithospheric fractures. The most mafic samples have a geochemical affinity of within-plate basalts, and formed by low degrees of melting of a metasomatized mantle source containing residual amphibole. Reversely zoned clinopyroxene and amphibole provide evidence of early mixing of the primitive magma with a more evolved counterpart during ascent. Segregation of plagioclase and alkali feldspar caused the melt to evolve towards a peralkaline composition. A mechanism involving crustal assimilation of silica-undersaturated melt is necessary to explain the presence of cogenetic silica-undersaturated and -oversaturated rocks.

Mineral equilibria constrain the  $f\text{O}_2$ –T evolution paths of the cooling melts. The silica-undersaturated melt crystallized at conditions ranging from 0.4 to 0.8 log units below the FMQ buffer. With further cooling, the melt evolved towards a more peralkaline composition that forced crystallization of arfvedsonite and aegirine, driving the melt to more reducing conditions. Late magmatic evolution was marked by fluid exsolution, recorded by the loss of F and Zr from the outermost parts of arfvedsonite rims.

Crystallization of the silica-oversaturated syenitic melt took place at oxygen fugacity conditions between 1.5 and 3.8 log units below FMQ, and followed an opposite path to that of the undersaturated units at low temperatures, evolving to high oxygen fugacity, as indicated by replacement of arfvedsonite by aegirine. Fluid exsolution did not occur until very late in the history of this melt, allowing concentration of the HFSE in the latest magmatic stages producing extremely HFSE-enriched pegmatitic phases.

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.lithos.2014.08.008>.

## Acknowledgments

Financial support for this work was granted by a CESSUR grant from the French Institut National des Sciences de l'Univers (INSU) and from Tantalus Rare Earths AG, who are also acknowledged for their logistical support in the field. M. Roddaz and M. Benoit are thanked for their help in producing the Sr–Nd isotopic data. The constructive reviews of M. Marks, J. Kynicky, editor N. Eby and an anonymous reviewer, as well as proofreading by A.E. Williams-Jones, helped improve the manuscript considerably.

## References

- Achterbergh, E., Ryan, C.G., Jackson, S.E., Griffin, W., 2001. Data reduction software for laser ablation ICP-MS. In: Sylvester, P. (Ed.), *Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences: Principles and Applications*. Mineralogical Association of Canada, p. 243.
- Bardintzeff, J.M., Liegeois, J.P., Bonin, B., Bellon, H., Rasamimanana, G., 2010. Madagascar volcanic provinces linked to the Gondwana break-up: geochemical and isotopic evidences for contrasting mantle sources. *Gondwana Research* 18, 295–314.
- Barton, M., Bergen, M., 1981. Green clinopyroxenes and associated phases in a potassium-rich lava from the Leucite Hills, Wyoming. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 77, 101–114.



- Bésairie, H., 1936. Recherches géologiques à Madagascar, première suite; la géologie du nord-ouest. Tananarive, Madagascar.
- BGS-USGS-GLW, 2008. République de Madagascar Ministère de l'énergie et des Mines (MEM/SC/DG/UCP/PGRM). British Geological Survey Research Report 78, 1049.
- Borley, G.D., Suddaby, P., Scott, P., 1971. Some xenoliths from the alkalic rocks of Teneriffe, Canary Islands. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 31, 102–114.
- Bowen, N.L., 1945. Phase equilibria bearing on the origin and differentiation of alkaline rocks. *American Journal of Science* 243–A.
- Brooks, C.K., Gill, R.C.O., 1982. Compositional variation in the pyroxenes and amphiboles of the kangerdlugssuaq intrusion, east greenland—further evidence for the crustal contamination of syenite magma. *Mineralogical Magazine* 45, 1–9.
- Brooks, C.K., Printzlau, I., 1978. Magma mixing in mafic alkaline volcanic rocks: the evidence from relict phenocryst phases and other inclusions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 4, 315–331.
- Buchwaldt, R., 2006. Geology of the Neoproterozoic and Cenozoic rocks of north Madagascar. Washington, St. Louis, Missouri (USA), p. 397.
- Buddington, A.F., Lindsley, D.H., 1964. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *Journal of Petrology* 5, 310–357.
- Charles, R.W., 1975. Phase-equilibria of richterite and ferrosichterite. *American Mineralogist* 60, 367–374.
- Chorowicz, J., Bardintzeff, J.M., Rasamimanana, G., Chotin, P., Thouin, C., Rudant, J.P., 1997. An approach using SAR ERS images to relate extension fractures to volcanic vents: examples from iceland and Madagascar. *Tectonophysics* 271, 263–283.
- Class, C., Goldstein, S.L., 1997. Plume–lithosphere interactions in the ocean basins: constraints from the source mineralogy. *Earth and Planetary Science Letters* 150, 245–260.
- Cucciniello, C., Melluso, L., Morra, V., Storey, M., Rocco, I., Franciosi, L., Grifa, C., Petrone, C. M., Vincent, M., 2011. New 40Ar–39Ar ages and petrogenesis of the Massif d'Ambre volcano, northern Madagascar. *Geological Society of America Special Papers* 478, 257–281.
- De Wit, M.J., 2003. Madagascar: heads it's a continent, tails it's an island. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 31, 213–248.
- DePaolo, D.J., 1981. Trace-element and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallization. *Earth and Planetary Science Letters* 53, 189–202.
- Deruelle, B., Ngounou, S., Demaiffe, D., 2007. The 'Cameroon Hot Line' (CHL): a unique example of active alkaline intraplate structure in both oceanic and continental lithospheres. *Comptes Rendus Geoscience* 339, 589–600.
- Donnot, M., 1963. Les complexes intrusifs alcalins de la province pétrographique d'Ampasindava et leurs minéralisations, Madagascar, p. 146.
- Duda, A., Schmincke, H.-U., 1985. Polybaric differentiation of alkali basaltic magmas: evidence from green-core clinopyroxenes (Eifel, FRG). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 91, 340–353.
- Elkins, L.T., Grove, T.L., 1990. Ternary feldspar experiments and thermodynamic models. *American Mineralogist* 75, 544–559.
- Emerick, C.M., Duncan, R.A., 1982. Age progressive volcanism in the Comores archipelago, western Indian ocean and implications for Somali plate-tectonics. *Earth and Planetary Science Letters* 60, 415–428.
- Emerick, C.M., Duncan, R.A., 1983. Errata. *Earth and Planetary Science Letters* 62, 439.
- Estrade, G., Salvi, S., Béziat, D., Rakotovo, S., Rakotondrazafy, R., 2014. REE and HFSE mineralization in peralkaline granites of the Ambohimirahavavy alkaline complex, Ampasindava peninsula, Madagascar. *Journal of African Earth Sciences* 94, 141–155.
- Evans, B.W., 2007. The synthesis and stability of some end-member amphiboles. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 67, 261–286.
- Foland, K.A., Landoll, J.D., Henderson, C.M.B., Jiangfeng, C., 1993. Formation of coenetic quartz and nepheline syenites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 57, 697–704.
- Frost, B.R., Barnes, C.G., Collins, W.J., Arculus, R.J., Ellis, D.J., Frost, C.D., 2001. A geochemical classification for granitic rocks. *Journal of Petrology* 42, 2033–2048.
- Frost, B.R., Frost, C.D., 2008. A geochemical classification for feldspathic igneous rocks. *Journal of Petrology* 49, 1955–1969.
- Frost, B.R., Lindsley, D.H., 1992. Equilibria among Fe–Ti oxides, pyroxenes, olivine, and quartz. 2. Application. *American Mineralogist* 77, 1004–1020.
- Frost, C.D., Frost, B.R., 2011. On ferroan (A-type) granitoids: their compositional variability and modes of origin. *Journal of Petrology* 52, 39–53.
- Ganzev, A.A., Grechishchev, O.K., 2003. A new genetic type of rare-metal alkali granites of Madagascar. *Russian Geology and Geophysics* 44, 539–553.
- Ganzev, A.A., Raobadia, J.C., Panfilov, R.V., 1989. Résultats des travaux de recherches réalisés en 1989 dans la province d'Ampasindava, Antananarivo, p. 90.
- Gilbert, M.C., 1966. Synthesis and stability relations of the hornblende ferropargasite. *American Journal of Science* 264, 698–742.
- Giret, A., Bonin, B., Leger, J.-M., 1980. Amphibole compositional trends in oversaturated and undersaturated alkaline plutonic ring-composition. *The Canadian Mineralogist* 18, 481–495.
- Günther, D., Frischknecht, R., Heinrich, C.A., Kahlert, H.-J., 1997. Capabilities of an argon fluoride 193 nm excimer laser for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry microanalysis of geological materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12, 939–944.
- Gysi, A.P., Williams-Jones, A.E., 2013. Hydrothermal mobilization of pegmatite-hosted REE and Zr at Strange Lake, Canada: a reaction path model. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 122, 324–352.
- Hamilton, D.L., 1961. Nephelines as crystallization temperature indicators. *Journal of Geology* 69, 321–329.
- Hawthorne, F.C., Oberti, R., Harlow, G.E., Maresch, W.V., Martin, R.F., Schumacher, J.C., Welch, M.D., 2012. Nomenclature of the amphibole supergroup. *American Mineralogist* 97, 2031–2048.
- Hawthorne, F.C., Ungaretti, L., Oberti, R., Bottazzi, P., Czamanske, G.K., 1993. Li—an important component in igneous alkali amphiboles. *American Mineralogist* 78, 733–745.
- Horstwood, M.S.A., Foster, G.L., Parrish, R.R., Noble, S.R., Nowell, G.M., 2003. Common-Pb corrected in situ U–Pb accessory mineral geochronology by LA-MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18, 837–846.
- Jones, A.P., Peckett, A., 1981. Zirconium-bearing aegirines from Motzfeldt, South Greenland. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 75, 251–255.
- Kempe, U., Gotze, J., Dandar, S., Habermann, D., 1999. Magmatic and metasomatic processes during formation of the Nb–Zr–REE deposits Khaldzan Buregte and Tsakhir (Mongolian Altai): indications from a combined CL-SEM study. *Mineralogical Magazine* 63, 165–177.
- Keppeler, H., 1993. Influence of fluorine on the enrichment of high-field-strength trace-elements in granitic rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 114, 479–488.
- Kogarko, L.N., Lahaye, Y., Brey, G.P., 2010. Plume-related mantle source of super-large rare metal deposits from the Lovozero and Khibina massifs on the Kola Peninsula, Eastern part of Baltic Shield: Sr, Nd and Hf isotope systematics. *Mineralogy and Petrology* 98, 197–208.
- Kolb, M., Paulick, H., Kirchenbaur, M., Munker, C., 2012. Petrogenesis of mafic to felsic lavas from the oligocene Siebengebirge volcanic field (Germany): implications for the origin of intracontinental volcanism in central Europe. *Journal of Petrology* 53, 2349–2379.
- Kovalenko, V.I., Tsaryeva, G.M., Goreglyad, A.V., Yarmolyuk, V.V., Troitsky, V.A., Hervig, R.L., Farmer, G.L., 1995. The peralkaline granite-related Khaldzan–Buregte rare-metal (Zr, Nb, REE) deposit, western Mongolia. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists* 90, 530–547.
- Kramm, U., Kogarko, L.N., 1994. Nd and Sr isotope signatures of the Khibina and Lovozero apatitic centers, Kola-alkaline province, Russia. *Lithos* 32, 225–242.
- Kynicky, J., Chakhmouradian, A.R., Xu, C., Krmicek, L., Galiou, M., 2011. Distribution and evolution of zirconium mineralization in peralkaline granites and associated pegmatites of the Khan Bogd complex, southern Mongolia. *Canadian Mineralogist* 49, 947–965.
- Lacroix, A., 1902. Les roches alcalines caractérisant la province pétrographique d'Ampasindava. Masson et Cie ed.
- Lacroix, A., 1915. Sur un type nouveau de roche granitique alcaline, renfermant une eucolite. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Académie des Sciences* 253–258.
- Lacroix, A., 1922a. Minéralogie de Madagascar, Tome I, Géologie minéralogie descriptive, Augustin Challamel ed.
- Lacroix, A., 1922b. Minéralogie de Madagascar, Tome II, Minéralogie appliquée lithologie, Augustin Challamel ed.
- Lacroix, A., 1923. Minéralogie de Madagascar. Tome III, lithologie, appendice, index géographique, Société d'éditions géographiques, maritimes et coloniales, ancienne maison Challamel ed.
- Larsen, L.M., Sørensen, H., 1987. The Ilímaussaq intrusion—progressive crystallization and formation of layering in an apatitic magma. *Geological Society, London, Special Publications* 30, 473–488.
- Le Maitre, R.W., Streckeisen, A., Zanettin, B., Le Bas, M.J., Bonin, B., Bateman, P., Bellieni, G., Dudek, A., Effremova, S., Keller, J., Lameyre, J., Sabine, P.A., Schmid, R., Sørensen, H., Woolley, A.R., 2002. *Igneous Rocks: a Classification and Glossary of Terms*. Cambridge University Press.
- Lebas, M.J., Lemaître, R.W., Streckeisen, A., Zanettin, B., 1986. A chemical classification of volcanic-rocks based on the total alkali silica diagram. *Journal of Petrology* 27, 745–750.
- Lindsley, D.H., Frost, B.R., 1992. Equilibria among Fe–Ti oxides, pyroxenes, olivine, and quartz. 1. Theory. *American Mineralogist* 77, 987–1003.
- Locock, A.J., 2014. An Excel spreadsheet to classify chemical analyses of amphiboles following the IMA 2012 recommendations. *Computers & Geosciences* 62, 1–11.
- London, D., 2008. Pegmatites. *The Canadian Mineralogist* 10.
- Ludwig, K.R., 1999. Using Isoplot/Ex, Version 2.01: a geochronological toolkit for Microsoft Excel. *Berkeley Geochronology Center Special Publication* 1a, 47.
- Mann, U., Marks, M., Markl, G., 2006. Influence of oxygen fugacity on mineral compositions in peralkaline melts: the Katzenbuckel volcano, Southwest Germany. *Lithos* 91, 262–285.
- Markl, G., Marks, M., Schwinn, G., Sommer, H., 2001. Phase equilibrium constraints on intensive crystallization parameters of the Ilímaussaq complex, South Greenland. *Journal of Petrology* 42, 2231–2258.
- Markl, G., Marks, M.A.W., Frost, B.R., 2010. On the controls of oxygen fugacity in the generation and crystallization of peralkaline melts. *Journal of Petrology* 51, 1831–1847.
- Marks, M., Halama, R., Wenzel, T., Markl, G., 2004. Trace-element variations in clinopyroxene and amphibole from alkaline to peralkaline syenites and granites: implications for mineral–melt trace-element partitioning. *Chemical Geology* 211, 185–215.
- Marks, M., Markl, G., 2001. Fractionation and assimilation processes in the alkaline augite syenite unit of the Ilímaussaq intrusion, South Greenland, as deduced from phase equilibria. *Journal of Petrology* 42, 1947–1969.
- Marks, M., Vennemann, T., Siebel, W., Markl, G., 2003. Quantification of magmatic and hydrothermal processes in a peralkaline syenite–alkali granite complex based on textures, phase equilibria, and stable and radiogenic isotopes. *Journal of Petrology* 44, 1247–1280.
- Marks, M.A.W., Hettmann, K., Schilling, J., Frost, B.R., Markl, G., 2011. The mineralogical diversity of alkaline igneous rocks: critical factors for the transition from miaskitic to apatitic phase assemblages. *Journal of Petrology* 52, 439–455.
- Marks, M.A.W., Rudnick, R.L., McCammon, C., Vennemann, T., Markl, G., 2007. Arrested kinetic Li isotope fractionation at the margin of the Ilímaussaq complex, South Greenland: evidence for open-system processes during final cooling of peralkaline igneous rocks. *Chemical Geology* 246, 207–230.
- Marks, M.A.W., Schilling, J., Coulson, I.M., Wenzel, T., Markl, G., 2008. The alkaline–peralkaline Tamazeght complex, High Atlas mountains, Morocco: mineral chemistry and petrological constraints for derivation from a compositionally heterogeneous mantle source. *Journal of Petrology* 49, 1097–1131.



- McDonough, W.F., Sun, S.S., 1995. The composition of the earth. *Chemical Geology* 120, 223–253.
- Melluso, L., Morra, V., 2000. Petrogenesis of Late Cenozoic mafic alkaline rocks of the Nosy Be archipelago (northern Madagascar): relationships with the Comorean magmatism. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 96, 129–142.
- Melluso, L., Morra, V., Brotzu, P., Franciosi, L., Grifa, C., Lustrino, M., Morbidelli, P., Riziky, H., Vincent, M., 2007a. The Cenozoic alkaline magmatism in central-northern Madagascar: a brief overview. *Periodico Di Mineralogia* 76, 169–180.
- Melluso, L., Morra, V., Riziky, H., Veloson, J., Lustrino, M., Del Gatto, L., Modeste, V., 2007b. Petrogenesis of a basanite–tephrite–phonolite volcanic suite in the Bobaomby (Cap d'Ambre) peninsula, northern Madagascar. *Journal of African Earth Sciences* 49, 29–42.
- Migdisov, A.A., Williams-Jones, A.E., van Hinsberg, V., Salvi, S., 2011. An experimental study of the solubility of baddeleyite (ZrO<sub>2</sub>) in fluoride-bearing solutions at elevated temperature. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 75, 7426–7434.
- Mitchell, R.H., 1990. A review of the compositional variation of amphiboles in alkaline plutonic complexes. *Lithos* 26, 135–156.
- Miyashiro, A., 1978. Nature of alkalic volcanic rock series. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 66, 91–104.
- Morimoto, N., Fabries, J., Ferguson, A.K., Ginzburg, I.V., Ross, M., Seifert, F.A., Zussman, J., Aoki, K., Gottardi, G., 1988. Nomenclature of pyroxenes. *American Mineralogist* 73, 1123–1133.
- Nougier, J., Cantagrel, J.M., Karche, J.P., 1986. The Comores archipelago in the western Indian Ocean: volcanology, geochronology and geodynamic setting. *Journal of African Earth Sciences* 5, 135–144.
- Papini, M., Benvenuti, M., 2008. The Toarcian–Bathonian succession of the Antsiranana Basin (NW Madagascar): Facies analysis and tectono-sedimentary history in the development of the East Africa–Madagascar conjugate margins. *Journal of African Earth Sciences* 51, 21–38.
- Paquette, J.L., Tiepolo, M., 2007. High resolution (5 μm) U–Th–Pb isotope dating of monazite with excimer laser ablation (ELA)-ICP-MS. *Chemical Geology* 240, 222–237.
- Pilet, S., Hernandez, J., Villemant, B., 2002. Evidence for high silicic melt circulation and metasomatic events in the mantle beneath alkaline provinces: the Na–Fe–augitic green-core pyroxenes in the Tertiary alkali basalts of the Cantal massif (French Massif Central). *Mineralogy and Petrology* 76, 39–62.
- Rakotovo, S., Rakotondrazafy, R., Beziat, D., Salvi, S., Rasolomanana, E., 2009. Pétrologie du complexe alcalin cénozoïque d'Ambohimirahavavy, presque de d'Ampasindava, nord-ouest de Madagascar. *Mada-Géo* 13, 2–19.
- Rieder, M., Cavazzini, G., D'Yakov, Y.S., Frank-Kamenetskii, V.A., Gottardi, G., Guggenheim, S., Koval, P.V., Muller, G., Neiva, A.M.R., Radoslovich, E.W., Robert, J.L., Sassi, F.P., Takeda, H., Weiss, Z., Wones, D.R., 1998. Nomenclature of the micas. *Canadian Mineralogist* 36, 905–912.
- Riisshuus, M.S., Peate, D.W., Tegner, C., Wilson, J.R., Brooks, C.K., 2008. Petrogenesis of ogenic silica-oversaturated and -undersaturated syenites by periodic recharge in a crustally contaminated magma chamber: the Kangerlussuaq intrusion, East Greenland. *Journal of Petrology* 49, 493–522.
- Salvi, S., Williams-Jones, A.E., 1990. The role of hydrothermal processes in the granite-hosted Zr, Y, REE deposit at strange lake, Quebec Labrador—evidence from fluid inclusions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 54, 2403–2418.
- Salvi, S., Williams-Jones, A.E., 2006. Alteration, HFSE mineralization and hydrocarbon formation in peralkaline igneous systems: insights from the Strange Lake Pluton, Canada. *Lithos* 91, 19–34.
- Schonenberger, J., Markl, G., 2008. The magmatic and fluid evolution of the Motzfeldt intrusion in South Greenland: insights into the formation of agpaite and miaskitic rocks. *Journal of Petrology* 49, 1549–1577.
- Sepp, B., Kunzmann, T., 2001. The stability of clinopyroxene in the system CaO–MgO–SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub> (CMST). *American Mineralogist* 86, 265–270.
- Sheard, E.R., Williams-Jones, A.E., Heiligmann, M., Pederson, C., Trueman, D.L., 2012. Controls on the concentration of zirconium, niobium, and the rare-earth elements in the Thor Lake Rare Metal Deposit, Northwest Territories, Canada. *Economic Geology* 107, 81–104.
- Smalley, P.C., Higgins, A.C., Howarth, R.J., Nicholson, H., Jones, C.E., Swinburne, N.H.M., Bessa, J., 1994. Seawater Sr isotope variations through time: a procedure for constructing a reference curve to date and correlate marine sedimentary rocks. *Geology* 22, 431–434.
- Sørensen, H., 1992. Agpaite nepheline syenites—a potential source of rare elements. *Applied Geochemistry* 7, 417–427.
- Sørensen, H., 1997. The agpaite rocks—an overview. *Mineralogical Magazine* 61, 485–498.
- Streckeisen, A., 1976. To each plutonic rock its proper name. *Earth-Science Reviews* 12, 1–33.
- Strong, D.F., Taylor, R.P., 1984. Magmatic-subsolidus and oxidation trends in composition of amphiboles from silica-saturated peralkaline igneous rocks. *Tschermaks Mineralogische Und Petrographische Mitteilungen* 32, 211–222.
- Tappe, S., 2004. Mesozoic mafic alkaline magmatism of southern Scandinavia. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 148, 312–334.
- Thomas, R.J., De Waele, B., Schofield, D.I., Goodenough, K.M., Horstwood, M., Tucker, R., Bauer, W., Annells, R., Howard, K., Walsh, G., Rabarimanana, M., Rafahatelo, J.M., Ralison, A.V., Randriamananjara, T., 2009. Geological evolution of the Neoproterozoic Bemarivo Belt, northern Madagascar. *Precambrian Research* 172, 279–300.
- Thomas, W.M., 1982. Stability relations of the amphibole hastingsite. *American Journal of Science* 282, 136–164.
- Tiepolo, M., 2003. In situ Pb geochronology of zircon with laser ablation–inductively coupled plasma–sector field mass spectrometry. *Chemical Geology* 199, 159–177.
- Verma, S.P., Torres-Alvarado, I.S., Sotelo-Rodriguez, Z.T., 2002. SINCLAS: standard igneous norm and volcanic rock classification system. *Computers & Geosciences* 28, 711–715.
- Wiedenbeck, M., Allé, P., Corfu, F., Griffin, W.L., Meier, M., Oberli, F., Von Quadt, A., Roddick, J.C., Spiegel, W., 1995. Three natural zircon standards for U–Th–Pb, Lu–Hf, trace-element and REE analyses. *Geostandards Newsletter* 19 (1), 1–23.
- Woolley, A.R., 2001. Alkaline rocks and carbonates of the world part 3: Africa. *Geological Society in association with the Natural History Museum*.
- Yagi, K., Onuma, K., 1967. The join CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>–CaTiAl<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and its bearing on the titanagites. *Journal of the Faculty of Science, Hokkaido University. Series 4, Geology and mineralogy* 13, 463–483.



## 6. Fractionnement des éléments rares dans les magmas alcalins évolués

Approche géochimique menée au travers de minéraux mafiques (amphiboles et pyroxènes) des principaux types de roches plutoniques du complexe alcalin d'Ambohimirahavavy

### Sommaire

<b>6.1. Éléments en trace dans les clinopyroxènes</b>	<b>85</b>
6.1.1. Roches sursaturées	85
6.1.2. Roches sous-saturées	85
<b>6.2. Éléments en trace dans les amphiboles</b>	<b>86</b>
6.2.1. Roches sursaturées	86
6.2.2. Roches sous-saturées	87
<b>6.3. Comparaison avec les complexes alcalins de la province du Gardar</b>	<b>87</b>
6.3.1. Comparaison des aëgyrines	89
6.3.2. Comparaison des amphiboles	89
<b>6.4. Évolution des éléments en trace dans les minéraux mafiques des roches plutoniques alcalines évoluées d'Ambohimirahavavy</b>	<b>91</b>
6.4.1. Roches sursaturées	93
6.4.2. Roches sous-saturées	94
6.4.3. Bilan	95

Les éléments en trace, présents dans des concentrations inférieures à 0,1 % peuvent être utilisés pour modéliser et interpréter les processus magmatiques (ALLÈGRE et MINSTER, 1978). L'intérêt d'utiliser ces éléments est lié, d'une part, à leur présence en faible concentration (en trace) et donc à leur influence négligeable sur les processus étudiés, et d'autre part, à la diversité de comportement de chaque élément selon le processus. L'interprétation des données d'éléments en trace est étroitement liée à notre connaissance de leur distribution (ou partitionnement) entre les phases coexistantes, qui sont dans notre cas, les minéraux et les liquides silicatés.

Le partitionnement d'un élément chimique  $i$  entre des phases coexistantes  $\alpha$  et  $\beta$  est exprimé au moyen du coefficient de partition  $D$  :

$${}^{\alpha/\beta}D_i = \frac{\text{fraction molaire ou \% poids de } i \text{ dans la phase } \alpha}{\text{fraction molaire ou \% poids de } i \text{ dans la phase } \beta}$$

Pour un même élément chimique, la valeur de ce coefficient varie en fonction de la composition des phases considérées (cristal et liquide silicaté) et des conditions de température et pression au cours du processus étudié (J. BLUNDY et B. WOOD, 2003).

De nombreux travaux se sont intéressés au contenu en éléments en trace dans les minéraux des systèmes magmatiques peu évolués, en particulier dans les roches mantelliques (GRÉGOIRE et al., 2000 ; MCDADE et al., 2003 ; DASGUPTA et al., 2009 ; CHAKHMOURADIAN, REGUIR et al., 2013) et dans les basaltes (AIGNER-TORRES et al., 2007 ; KLIMM et al., 2008). En revanche, peu d'études se sont intéressées aux roches évoluées et plus particulièrement aux roches plutoniques alcalines (B. J. WOOD et TRIGILA, 2001 ; MARKS, HALAMA et al., 2004). De plus, les données expérimentales sur le partitionnement des éléments en trace entre les minéraux mafiques et les liquides silicatés alcalins sont rares.

Dans cette partie sont présentées les données d'éléments en trace dans les clinopyroxènes et les amphiboles de roches plutoniques évoluées du complexe alcalin d'Ambohimirahavavy. La liste des échantillons accompagnée de leur composition minéralogique sont présentés dans le tableau 6.1 et les données d'éléments en trace sont présentées en annexe D, à la fin de ce manuscrit. Le choix de ces deux minéraux est lié à leur capacité d'incorporer une grande quantité d'éléments en trace dans leur réseau (B. J. WOOD et J. D. BLUNDY, 1997) et d'être présents à la fois dans les faciès sous-saturées (syénite à néphéline) et sursaturés en silice (syénite à quartz, granite et pegmatite).

Des lames épaisses ont été réalisées dans des échantillons représentatifs des roches plutoniques felsiques du complexe d'Ambohimirahavavy. Les concentrations en éléments en trace ont été mesurées au laboratoire Géosciences de l'université Montpellier II sur un spectromètre de masse à source plasma (ThermoFinnigan Element XR) à haute résolution (jusqu'à 10 000) et haute sensibilité (>un milliard de coups par ppm sur  $^{115}\text{Ln}$ ) couplé à un système d'ablation laser (Plateforme GeoLas Q+ dotée d'un laser Excimer CompEx 102). Le diamètre approximatif des cratères d'ablations à la surface des échantillons est de 60  $\mu\text{m}$ . Pour chaque analyse, le bruit de fond a été mesuré pendant environ 60 s suivies par 120 s d'ablation. Le verre NIST SRM 610 a été utilisé comme étalon externe pour la calibration des instruments et le verre NIST SRM 612 a été utilisé comme échantillon inconnu. L'élément Si a été utilisé comme standard interne pour corriger les effets liés aux différences de taux d'ablation entre les échantillons et les étalons. Pour limiter les incertitudes liées à la concentration du standard interne, sur chaque minéral ablaté, les concentrations en  $\text{SiO}_2$  ont été mesurées à l'aide d'une microsonde SX-50 au laboratoire Géosciences Environnement Toulouse. Les analyses des éléments majeurs ont été reportées dans le tableau 6.2. L'incertitude sur la mesure des concentrations en éléments en trace est de  $\pm 5\%$  pour des concentrations  $>10$  ppm et de  $\pm 10\%$  pour des concentrations  $<10$  ppm. Le traitement des données a été réalisé sur le logiciel SILLS (GUILLONG et al., 2008).

Lithologie	Échantillon	Minéraux primaires et tardi-magmatique	Minéraux secondaires	Minéraux analysés à l'ICP-MS
<b>Roches sursaturées</b>				
Pegmatite	AM114	afs, qtz, cpx, eud alt	pseudomorphose d'eud, zrn, pcl et silicates de TR	petites baguettes de cpx
Pegmatite	AM50B	afs, qtz, cpx	zrn + qtz en pseudomorphose des eud	cristaux cm de cpx
Filonnet granite	AM108B	ab, qtz, cpx	zrn, bsn, cal en pseudomorphose des cpx	cpx
Pegmatite	AM146	afs, qtz, cpx, amp, zrn		cristaux cm d'amp - cpx en remplacement des amp
Granite à amphibole	AM110	afs, qtz, amp		amp
Pegmatite	AN04A1	afs, qtz, amp, aen	zrn, pcl, (Y)-frg	amp
Syérite à qtz	AN04A2	afs, cpx, amp, aen, qtz		amp
<b>Roches sous-saturées</b>				
Syérite à néphéline-type I	R9	ol, afs, nph, amp-I, II, III, cpx-I, II, III, ox-Fe-Ti, ap	anl	amp-I, II, III, cpx III
Syérite à néphéline-type II	R10	afs, nph, cpx, ox-Fe-Ti, fl, ap	sdl	cpx

Tab. 6.1.: Composition minéralogique des échantillons utilisés pour l'analyse ICP-MS des clinopyroxènes et des amphiboles.

Échantillon	AM50B	AM114	AM46	AM108B	AM110	AN04A1	AN04A2	AM46
Lithologie	pegmatite			filonnet de granite	granite à amphibole fluoro-	pegmatite	syénite à quartz fluoro-	pegmatite
Minéral	ægyrine	ægyrine	ægyrine	ægyrine	arfvedsonite	arfvedsonite	arfvedsonite	ferro-ferri fluoro-leakite
SiO <sub>2</sub>	52.39	52.58	52.14	52.94	49.81	50.15	50.15	51.87
TiO <sub>2</sub>	1.23	0.49	0.63	0.09	0.93	1.14	1.16	0.86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.09	0.11	0.59	0.06	0.08	n.a.	0.19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)	26.70	29.45	30.54	26.69	0.29	0.52	0.66	0.19
FeO(c)	3.77	3.18	2.54	5.75	0.79	2.73	2.32	1.80
MnO	0.33	0.21	0.74	0.25	29.86	25.41	27.07	17.56
MgO	0.04	0.02	0.03	0.04	5.52	7.86	4.56	13.97
CaO	1.90	0.84	0.42	2.50	0.12	0.52	0.42	0.00
Na <sub>2</sub> O	12.71	13.15	13.25	12.05	0.09	0.07	1.38	0.09
K <sub>2</sub> O	0.01	0.01	0.00	0.00	1.74	1.42	2.49	0.16
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.05	0.00	0.17	0.40	n.a.	1.20
Total	99.08	100.01	100.45	100.90	7.63	7.57	6.62	9.06
Formule structurale calculée sur 4 cations et 6 O					K <sub>2</sub> O	1.26	1.26	1.70
Si	2.023	2.013	1.992	2.018	H <sub>2</sub> O(c)	0.94	1.08	0.53
Al	0.001	0.004	0.005	0.027	F	1.96	1.69	2.99
Fe <sup>3+</sup>	0.776	0.848	0.878	0.766	Cl	0.00	0.08	0.02
Ti	0.036	0.014	0.018	0.003	O=F,Cl	-0.83	-0.73	-1.26
Zr	0.000	0.000	0.001	0.000	Total	101.17	100.45	100.93
Mg	0.002	0.001	0.002	0.002	Formule structurale calculée sur 24 (O, OH, F, Cl)			
Fe <sup>2+</sup>	0.122	0.102	0.081	0.183	Si	7.943	7.885	7.947
Mn	0.011	0.007	0.024	0.008	Al	0.062	0.109	0.059
Ca	0.078	0.034	0.017	0.102	Ti	0.162	0.161	0.106
Na	0.951	0.976	0.982	0.891	Zr	0.007	0.007	0.015
K	0.001	0.001	0.000	0.000	Fe <sup>3+</sup>	0.658	0.929	0.539
					Zn	0.018	0.060	0.000
					Mn <sup>2+</sup>	0.107	0.364	0.234
					Fe <sup>2+</sup>	3.983	3.341	2.250
					Mg	0.021	0.324	0.020
					Li	0.123	0.271	0.758
					Ca	0.298	0.239	0.026
					Na	2.358	2.309	2.691
					K	0.294	0.252	0.333
					OH	1.011	1.020	0.548
					F	0.990	0.842	1.447
					Cl	0.000	0.022	0.011

n.a. : non analysé ; (c) : calculé

Tab. 6.2.: Composition en éléments majeurs des clinopyroxènes et amphiboles des roches plutoniques sursaturées (voir Tab. 6.1). Les compositions des clinopyroxènes et amphiboles des roches plutoniques sous-saturées sont données dans la section 5.

---

## 6.1. Éléments en trace dans les clinopyroxènes

### 6.1.1. Roches sursaturées

La grande majorité des clinopyroxènes des filons de granite et de pegmatite ont des compositions d'ægyrine, à l'exception de l'échantillon AM108B qui provient d'un filon encaissé dans une roche calcaire et dont la composition des clinopyroxènes est plus calcique (augite ægyrinique). À partir des textures des roches hôtes, les clinopyroxènes ont été classés en deux types : clinopyroxènes primaires cristallisés directement à partir du magma et clinopyroxènes secondaires formés par remplacement de l'arfvedsonite. Les profils de TR de ces deux types de clinopyroxène (voir Tab. 6.2, Fig. 6.1a) présentent une même forme sinusoïdale, caractérisés par de fortes anomalies négatives en Eu ( $\text{Eu}/\text{Eu}^*=0,07-0,10$ ), des rapports  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  compris entre 0,1 et 2,0 et des rapports  $(\text{La}/\text{Ho})_N$  variant entre 0,9 et 7,4. Ces deux rapports sont plus élevés dans un des clinopyroxènes secondaires de l'échantillon AM46 (3,2 et 15,0 respectivement).

Les diagrammes multi-éléments sont tous caractérisés par des anomalies négatives en certains LILE (Ba et Sr), en U, V et Co tandis que des anomalies positives sont visibles pour la majorité des HFSE (Zr, Hf et Sn), Li et Zn (Fig. 6.1b). Le plomb est majoritairement appauvri par rapport à ses éléments voisins à l'exception de deux points d'analyse. Dans deux échantillons (AM114 et AM50B), des anomalies positives en Ta sont visibles alors que les échantillons AM108B et AM46 en sont dépourvues. Les concentrations normalisées en Nb ne montrent aucune anomalie par rapport à leurs éléments voisins. Les concentrations en éléments en traces ne permettent pas de distinguer les clinopyroxènes primaires des clinopyroxènes secondaires.

### 6.1.2. Roches sous-saturées

La figure 6.1c montre les profils de TR d'ægyrines de deux types d'échantillons de syénites à néphéline (R9 et R10). Pour rappel, la syénite à néphéline de type-I est à feldspath alcalin perthitique, néphéline, oxyde de Fe-Ti, clinopyroxènes zonés (calcique à sodique) et amphiboles zonées (calcique à sodique) ; le type-II est un faciès plus évolué à feldspath alcalin perthitique, néphéline, clinopyroxène calci-sodique, amphibole calci-sodique, oxyde de Fe-Ti, pyrite et fluorite. L'échantillon R9 est une syénite à néphéline de type-I alors que l'échantillon R10 se rapproche du type-II à la différence près qu'il ne contient que de l'ægyrine. La petite taille des clinopyroxènes de l'échantillon R9 n'a permis de réaliser qu'une analyse dans un clinopyroxène de type Cpx-III (ægyrine), comme décrit dans la section 5. Les profils de TR de ces deux clinopyroxènes sont similaires à ceux des granites, caractérisés par une forme sinusoïdale et par la présence d'une forte anomalie négative en Eu ( $\text{Eu}/\text{Eu}^*=0,06-0,11$ ). Le Cpx-III est particulièrement enrichi en TR légères, de plus d'un ordre de grandeur par rapport aux ægyrines de l'échantillon R10. Les rapports  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  et  $(\text{La}/\text{Ho})_N$  sont plus élevés dans le Cpx-III (3,4 et 7,6) que dans les ægyrines de l'échantillon R10 (0,5–0,9 et 2,5–4,5).

Le Cpx-III se distingue des ægyrines de l'échantillon R10 par un enrichissement en Th, U, Nb et Ta. Les niveaux d'enrichissement en Zr, Hf, Sn et Li sont comparables. Les



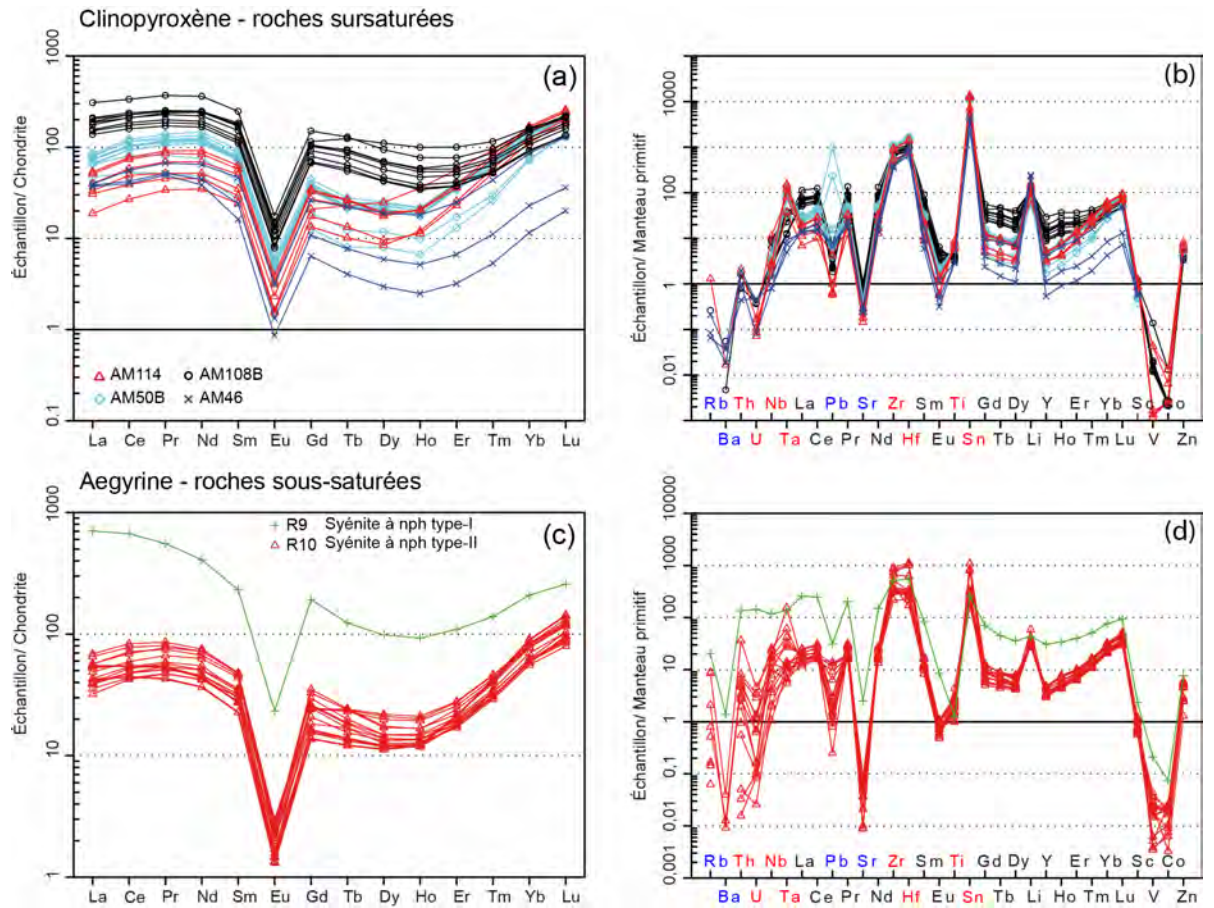


Fig. 6.1.: (a-c) Profils des TR normalisées au chondrite et (b-d) diagramme multi-éléments normalisés au manteau primitif dans les clinopyroxènes des granites et des syénites à néphéline. Les valeurs de la chondrite et du manteau primitif sont tirées de MCDONOUGH et SUN, 1995.

profils multi-éléments des ægyrines des deux échantillons sont caractérisés par les mêmes variations que celles observées dans les ægyrines des granites, à savoir, des anomalies négatives en Ba, Sr, V et Co, positives en Zr, Hf, Sn, Li et Zn, et variables en Ta et Th.

## 6.2. Éléments en trace dans les amphiboles

### 6.2.1. Roches sursaturées

Les amphiboles analysées dans les granites et pegmatites sont toutes des arfvedsonites. Les profils de TR sont caractérisés par des anomalies négatives en Eu ( $Eu/Eu^* = 0,09-0,12$ ), par un enrichissement en TR lourdes ( $(La/Yb)_N = 0,1-0,9$ ) et par un enrichissement variable en TR moyennes ( $(La/Ho)_N = 0,9-5,2$ ) (Fig. 6.2a). Les profils des amphiboles de l'échantillon AN04A1 se distinguent des autres par une pente positive entre les éléments La et Sm. Les niveaux de concentration en TR légères varient de plus d'un ordre de

---

grandeur entre les différentes amphiboles alors que les variations en TR lourdes ne sont que d'un ordre de grandeur.

Les profils d'éléments en trace sont tous caractérisés par des anomalies négatives en Ba et Sr et positives en Nb, Ta, Zr, Hf, Sn, Li et Zn (Fig. 6.2b). Les amphiboles des échantillons AN04 montrent des anomalies positives en Th et négatives en U, alors que dans les autres échantillons leurs variations sont moins claires. De même, comparé aux éléments voisins, le Pb montre des anomalies légèrement positives dans les échantillons AM46 et AN04, alors que dans l'échantillon AM110, aucune anomalie n'est visible.

### 6.2.2. Roches sous-saturées

Les analyses d'éléments en trace des amphiboles dans la syénite à néphéline proviennent exclusivement de l'échantillon R9, représentatif des syénites à néphéline de type-I. L'intérêt de cet échantillon est de posséder des amphiboles dont les compositions en éléments majeurs couvrent le spectre le plus large, du pôle calcique (hastingsite) au pôle sodique (arfvedsonite).

Les profils de TR sont tous caractérisés par une forte anomalie négative en Eu ( $Eu/Eu^* = 0,06-0,10$ ), mais montrent des enrichissements variable en TR légères et TR lourdes (Fig. 6.2c). Les différentes amphiboles ont des spectres similaires du La au Tb mais ces spectres varient fortement entre Dy et Lu et cette différence va en s'accroissant vers les TR les plus lourdes. Alors que les amphiboles calciques (hastingsite et pargasite) sont fortement enrichies en TR légères ( $(La/Yb)_N = 11,1-12,6$ ;  $(La/Ho)_N = 11,1-13,1$ ), les amphiboles sodiques sont à l'inverse enrichies en TR lourdes ( $(La/Yb)_N = 0,5-1,8$ ;  $(La/Ho)_N = 5,0-7,8$ ). Les amphiboles sodi-calciques montrent des profils intermédiaires, légèrement enrichis en TR légères ( $(La/Yb)_N = 4,1-8,0$ ;  $(La/Ho)_N = 13,4-17,5$ ).

Les profils d'éléments en trace des différentes amphiboles présentent les mêmes types d'anomalies, mais elles sont plus prononcées dans les amphiboles sodiques que dans les amphiboles calciques (Fig. 6.2d). C'est le cas des anomalies négatives en Ba, Sr, Ti, V et Co, et des anomalies positives en la majorité des HFSE (Nb, Ta, Zr, Hf, Sn), en Li et en Zn. A l'inverse de tous ces éléments, l'anomalie négative en Pb s'atténue dans les amphiboles les plus sodiques. Les concentrations normalisées en Th et U ne montrent pas de tendances claires.

## 6.3. Comparaison avec les complexes alcalins de la province du Gardar

À ce stade, il est intéressant de comparer nos données d'éléments en trace des clinopyroxènes et des amphiboles aux données disponibles dans d'autres complexes alcalins dans le monde. Ce travail a été réalisé sur des échantillons de syénite sous- et sursaturées et des échantillons de granite provenant de trois complexes alcalins localisés dans la province du Gardar : le complexe de Puklen, le complexe d'Ílímaussaq et le complexe de Grønnedal-Ika (Fig. 2.1) (MARKS, HALAMA et al., 2004). Les teneurs en éléments en trace des clinopyroxènes et amphiboles sont une moyenne de plusieurs analyses. Pour

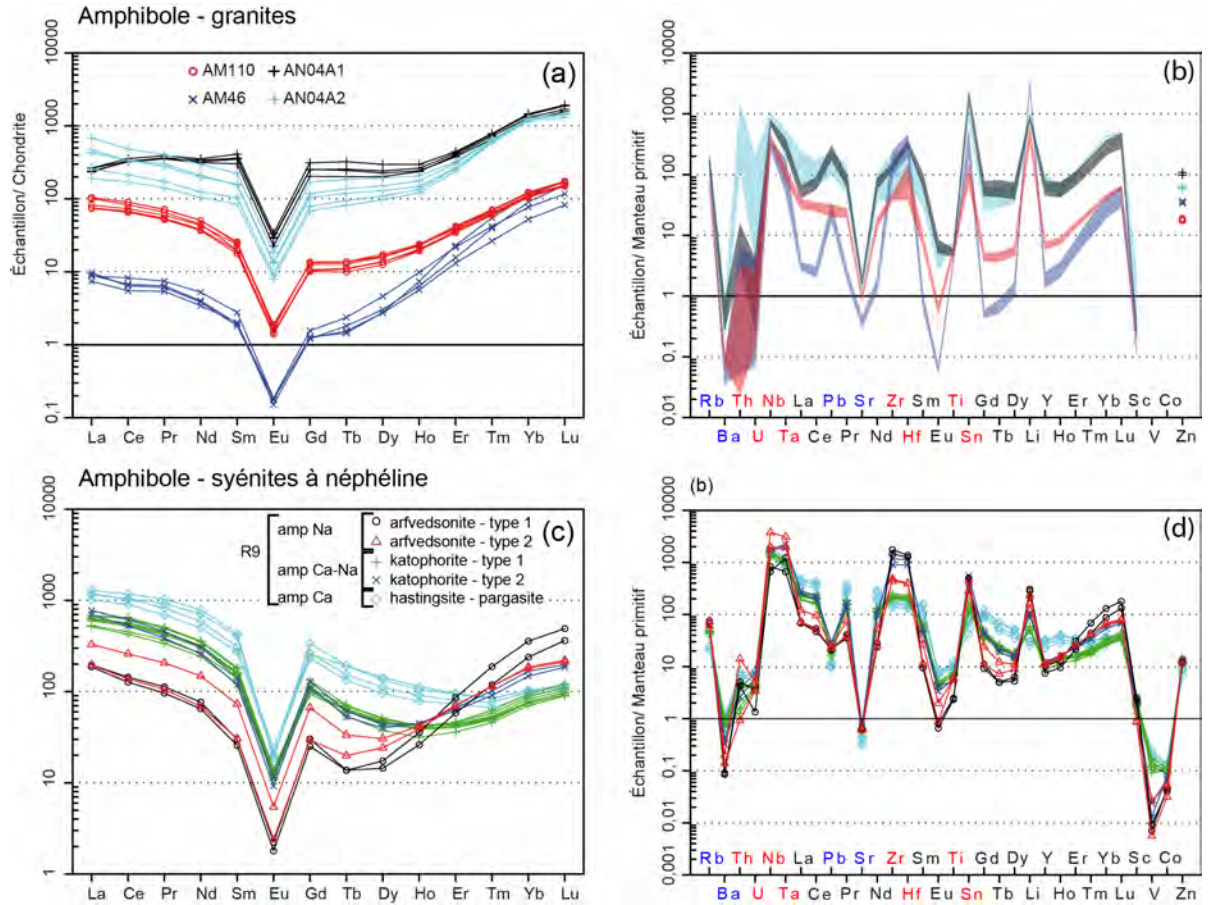


Fig. 6.2.: (a-c) Profils des TR normalisées au chondrite et (b-d) diagramme multi-éléments normalisés au manteau primitif des amphiboles des granites et des syénites à néphéline. Les valeurs de la chondrite et du manteau primitif sont tirées de MCDONOUGH et SUN, 1995.

faciliter leur comparaison, les principaux paramètres caractéristiques des profils de TR ont été reportés dans le tableau 6.3 pour les ægyrines et dans le tableau 6.4 pour les amphiboles.

### 6.3.1. Comparaison des ægyrines

Les ægyrines des granites et pegmatites des différents complexes ont des profils en TR relativement similaires dans leur forme mais diffèrent par leur niveau d'enrichissement en TR (Fig. 6.3a). Tous montrent une anomalie négative en Eu, mais celle-ci est plus prononcée dans les granites et pegmatites d'Ambohimirahavavy (voir Tab. 6.4). Les ægyrines du granite alcalin du complexe de Puklen sont les plus riches en TR et sont particulièrement enrichies en TR légères. Les teneurs normalisées en TR lourdes des ægyrines du complexe d'Ambohimirahavavy sont en moyenne inférieures à celles des autres complexes. Elles se distinguent également par des niveaux d'enrichissement plus élevés en Zr, Hf et Sn mais plus pauvres en Ba, V et Co (Fig. 6.3b).

Dans les syénites à néphéline, les profils en TR des ægyrines du complexe de Grønnedal-Ika se distinguent par l'absence d'anomalie négative en Eu (Fig. 6.3c). Les profils des ægyrines du complexe d'Ambohimirahavavy et du complexe d'Ilímaussaq ont des formes similaires mais, comme dans le cas des ægyrines des granites, l'anomalie négative en Eu est bien plus prononcée dans le complexe d'Ambohimirahavavy (Tab. 6.3). Les ægyrines de l'échantillon R9 sont les plus riches en TR. Les diagrammes multi-éléments montrent que, en comparaison des autres complexes, les ægyrines du complexe d'Ambohimirahavavy sont particulièrement appauvries en Ba, Sr, V et Co et enrichies en Zr, Hf et Li (Fig. 6.3d). Les ægyrines du complexe de Grønnedal-Ika se distinguent par leur anomalie négative en Li.

Complexe Lithologie	clinopyroxène roches sursaturées				ægyrine roches sous-saturées		
	Amb. granite-pegmatite alcalin	Puklen granite alcalin	Puklen micro- granite	Ilím. granite alcalin	Amb. syénite à néphéline	Grøn. syénite à néphéline	Ilím. agpaite
Eu/Eu*	[0,07–0,10]	0,16	0,18	0,16	[0,06–0,11]	[0,74–1,32]	[0,36–0,38]
(La/Yb) <sub>N</sub>	[0,1–2,0]	5,5	1,5	0,1	[0,5–3,3]	[0,6–6,9]	[1,1–1,3]
(La/Ho) <sub>N</sub>	[0,9–7,4]	6,4	2,9	0,2	[2,5–7,6]	[1,6–5,1]	[3,5–5,5]

Tab. 6.3.: Principaux paramètres des profils de TR des ægyrines des différents complexes; Amb.=Ambohimirahavavy, Ilím=Ilímaussaq.

### 6.3.2. Comparaison des amphiboles

Les profils de TR des amphiboles des granites des trois complexes sont similaires et montrent tous une anomalie négative en Eu, mais comme dans le cas des ægyrines, celle-ci est plus prononcée dans le complexe d'Ambohimirahavavy (Fig. 6.4a, Tab. 6.4). Dans les complexes de la province du Gardar, les enrichissements en TR légères et TR



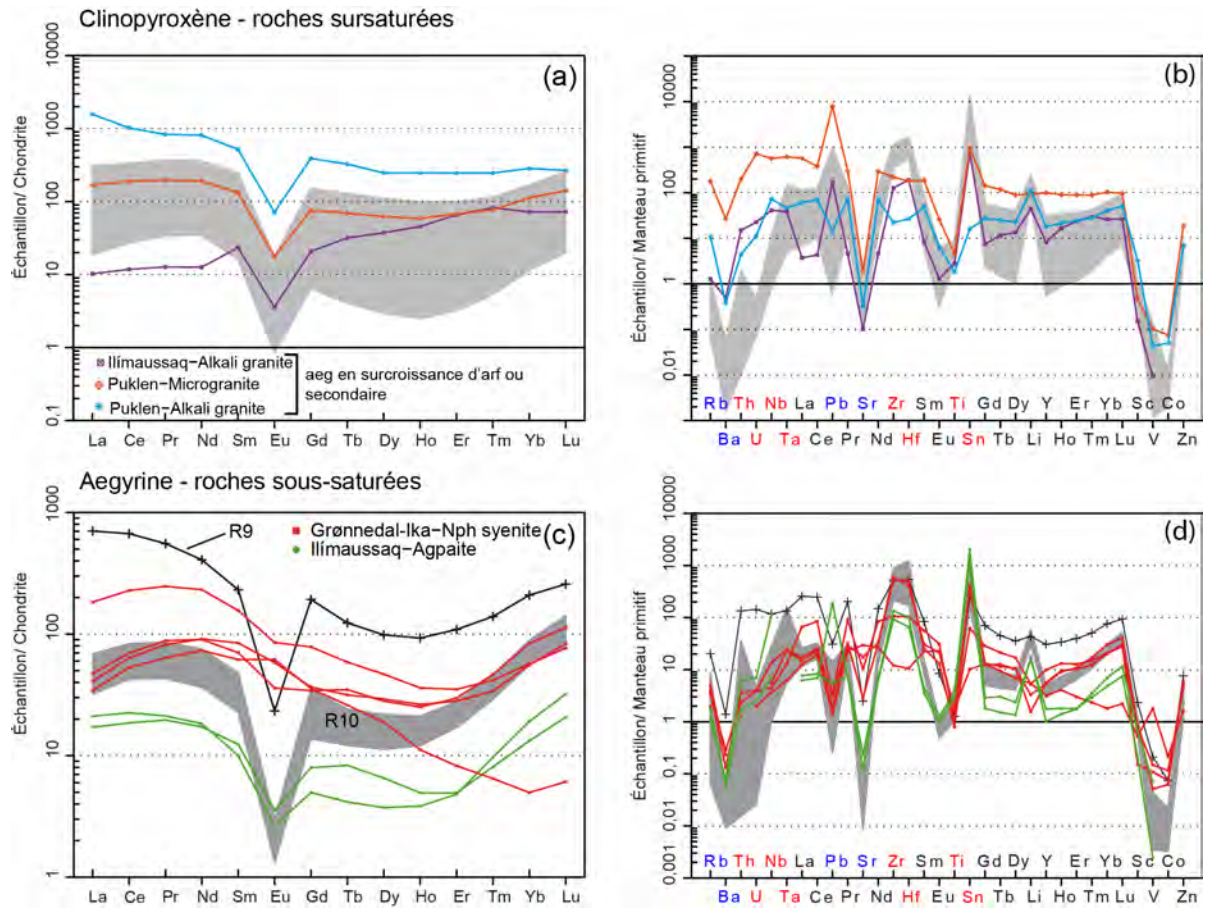


Fig. 6.3.: (a-c) Profils des TR normalisées au chondrite et (b-d) diagrammes multi-éléments normalisés au manteau primitif des aëgrines des granites d'Ilímaussaq et de Puklen et des syénites à néphéline de Grønnedal-Ika et d'Ilímaussaq (profils colorés) comparés aux données du complexe d'Ambohimirahavavy (plages grisées). Les valeurs de la chondrite et du manteau primitif sont tirées de McDONOUGH et SUN, 1995.



lourdes sont très variables ( $(\text{La}/\text{Yb})_N < 1$  et  $> 10$ ) alors que les amphiboles du complexe d'Ambohimirahavavy sont systématiquement enrichies en TR lourdes ( $(\text{La}/\text{Yb})_N < 1$ ). Il faut signaler également que parmi les amphiboles des granites du complexe d'Ambohimirahavavy, certaines sont particulièrement pauvres en TR. Les diagrammes multi-éléments des complexes d'Ambohimirahavavy et d'Ilímaussaq sont identiques (Fig. 6.4b) alors que ceux des granites de Puklen se distinguent par des anomalies négatives en Zr et Hf par rapport à leurs éléments voisins.

Dans les syénites à néphéline, les amphiboles des complexes de Grønnedal-Ika et d'Ilímaussaq se distinguent par l'absence d'anomalie négative en Eu (à Ilímaussaq, d'autres profils montrés dans l'étude de MARKS, HALAMA et al. (2004) mais dont les données ne sont pas disponibles possèdent une légère anomalie négative en Eu) (Fig. 6.4c). Les enrichissements relatifs en TR légères et en TR lourdes des katophorites d'une part et des arfvedsonites d'autre part sont comparables, ces dernières montrant un enrichissement en TR lourdes nettement plus important (Tab. 6.4). Les trois complexes présentent des profils multi-élémentaires similaires (Fig. 6.4d). Les amphiboles du complexe d'Ambohimirahavavy se distinguent par des enrichissements plus importants en Nb, Ta, Zr et Hf.

Complexe Lithologie Type	amphibole roches sursaturées				amphibole roches sous-saturées			
	Amb.	Puklen	Puklen	Ilím.	Amb.	Grøn.	Ilím.	
	granite-pegmatite	granite	micro-	granite	syénite à	syénite	agpaite	
	alcalin	alcalin	granite	alcalin	néphéline	néphéline		
	arf	arf	arf	arf	ktp	arf	ktp	arf
Eu/Eu*	[0,09–0,12]	0,16	0,18	0,30	[0,08–0,10]	[0,07–0,08]	0,71	1,44
$(\text{La}/\text{Yb})_N$	[0,1–0,9]	14,2	1,8	0,2	[4,1–8,3]	[0,5–1,8]	7,1	1,5
$(\text{La}/\text{Ho})_N$	[0,9–5,2]	7,5	2,5	1,9	[13,3–17,5]	[5,0–7,8]	13,5	5,6

Tab. 6.4.: Principaux paramètres des profils de TR des amphiboles des différents complexes ; Amb=Ambohimirahavavy, Ilím=Ilímaussaq, Grøn=Grønnedal-Ika.

## 6.4. Évolution des éléments en trace dans les minéraux mafiques des roches plutoniques alcalines évoluées d'Ambohimirahavavy

L'abondance relative des éléments en trace dans les minéraux est principalement influencée par deux facteurs : d'une part, la composition (notamment la teneur en éléments en trace) des magmas ou des fluides à partir desquels ils cristallisent, et d'autre part, la nature elle-même du minéral considéré. Les conditions de pression, température et de fugacité en oxygène au moment de la cristallisation ont une influence plus modérée.

La teneur en éléments en trace d'un magma dépend de son origine et des processus qui ont lieu au cours de son évolution. Parmi ces processus, le fractionnement de minéraux

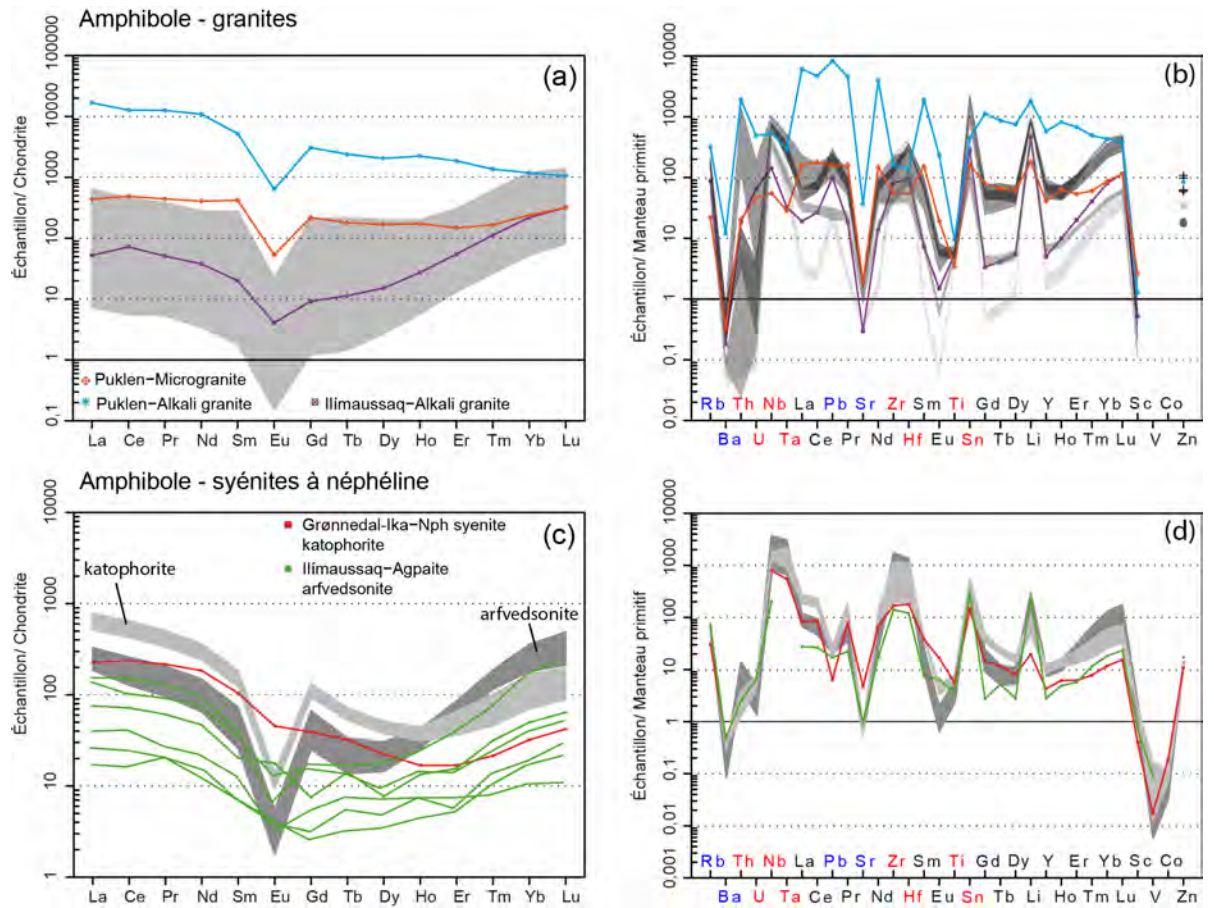


Fig. 6.4.: (a-c) Profils des TR normalisées au chondrite et (b-d) diagrammes multi-éléments normalisés au manteau primitif des amphiboles du granite de Puklen et des syénites à néphéline de Grønnedal-Ika et d'Ilímaussaq (profils colorés) comparés aux données du complexe d'Ambohimirahavavy (plages grisées). Les valeurs de la chondrite et du manteau primitif sont tirées de McDONOUGH et SUN, 1995.

et l'assimilation de roches crustales ont un rôle essentiel. Dans la section précédente, j'ai montré qu'au cours de l'évolution des magmas parents du complexe d'Ambohimirahavavy, plagioclase et feldspath alcalin ont été largement fractionnés, expliquant les anomalies négatives en Eu, Ba et Sr dans les analyses roches totales des roches évoluées. Les anomalies négatives en ces mêmes éléments sont également observées dans les clinopyroxènes et les amphiboles de tous les types de roches, sous- et sursaturées, du complexe et sont largement héritées de la composition du magma à partir duquel ils ont cristallisé. Les très faibles concentrations en V et Co dans les minéraux mafiques peuvent également être attribuées à la composition du magma hôte, appauvri en ces deux éléments suite au fractionnement précoce de l'augite et de l'ilménite dans les magmas parents.

#### 6.4.1. Roches sursaturées

Les clinopyroxènes des granites et pegmatites montrent des enrichissements en TR variables, notamment au niveau des TR légères dont les valeurs extrêmes sont séparées d'environ un ordre de grandeur. L'incorporation des TR dans la structure du pyroxène se fait suivant les substitutions couplées (1)  $\text{Na} + \text{REE} \longleftrightarrow 2 \text{Ca}$  ou (2)  $\text{REE} + \text{Al} \longleftrightarrow \text{Ca} + \text{Si}$  (B. J. WOOD et J. D. BLUNDY, 1997). Les très faibles teneurs en Al des clinopyroxènes des filons de granite d'Ambohimirahavavy suggèrent que la substitution de type (1) est dominante. D'après ce mécanisme, les clinopyroxènes les plus sodiques devraient également être les plus riches en TR, autant en TR légères qu'en TR lourdes. Or, dans les filons de granite d'Ambohimirahavavy, on observe que le clinopyroxène le plus riche en TR est aussi le plus riche en Ca (AM108B, Tab. 6.2), et que cette différence concerne surtout les TR légères. Cette enrichissement est indépendant de la chimie du cristal (notamment les teneurs relatives en Ca et Na) et reflète plutôt la teneur en TR du magma au moment de la cristallisation des clinopyroxènes.

Pour vérifier cette hypothèse, il faudrait comparer le contenu en éléments en trace des analyses roches totales dans les différents échantillons, mais de telles analyses n'ont pas été réalisées sur tous les échantillons et ne sont pas non plus disponibles pour les échantillons de la province du Gardar. De plus, dans de nombreux filons de granite, les textures des minéraux à TR indiquent que leur formation est liée à des processus secondaires, probablement hydrothermaux. L'analyse roche totale ne serait donc en rien représentative de la teneur en TR du magma au moment de sa cristallisation. Bien que vraisemblable, cette hypothèse est difficilement vérifiable.

Dans les amphiboles, les formes des profils de TR sont similaires mais les enrichissements variables, avec un écart de plus d'un ordre de grandeur entre les valeurs extrêmes. L'incorporation des TR dans les amphiboles se fait principalement par la substitution couplée  ${}^{\text{B}}\text{REE}^{3+} + {}^{\text{T}}\text{Al}^{3+} \longleftrightarrow {}^{\text{B}}\text{R}^{2+} + {}^{\text{T}}\text{Si}^{4+}$  (TIEPOLO, OBERTI et al., 2007). De plus, il a été montré que le site d'acceptation des TR dépendait du contenu en éléments majeurs des sites du groupe B de l'amphibole et que TR légères et TR lourdes n'occupaient pas les mêmes sites (BOTTAZZI et al., 1999; TIEPOLO, VANNUCCI et al., 2000). Les sites B des amphiboles analysées dans les granites sont tous largement dominés par le Na, ce qui laisse penser que les sites d'acceptation des TR étaient les mêmes dans toutes les amphiboles. Comme dans le cas des ægyrines, les variations d'enrichissement en TR dans

les amphiboles sont probablement liées aux variations de concentrations des TR dans les magmas dont elles sont issues. Les faibles concentrations en TR observées à la fois dans les amphiboles et les clinopyroxènes de l'échantillon AM46 sont en accord avec cette interprétation. De plus, contrairement aux autres échantillons granitiques, l'échantillon AM46 est totalement dépourvue de minéraux à TR (Tab. 6.1) ce qui confirme l'absence de concentration significative de ces éléments dans le magma.

Contrairement aux TR, les concentrations normalisées en Zr, Hf, Sn et Li sont du même ordre de grandeur dans tous les clinopyroxènes. Ces éléments sont tous caractérisés par des pics positifs par rapport à leurs éléments voisins et leurs niveaux d'enrichissements sont supérieurs à ceux des ægyrines des granites de la province du Gardar. Dans les amphiboles, ces quatre éléments, auxquels il faut ajouter Nb et Ta, montrent également des pics positifs. Comme l'on fait remarquer MARKS, HALAMA et al. (2004), les similitudes de valeurs des rayons ioniques de  $\text{Zr}^{4+}$  (0,72Å),  $\text{Hf}^{4+}$  (0,71Å) et  $\text{Sn}^{4+}$  (0,69Å) (SHANNON, 1976) expliquent en partie leurs similitudes de comportement. Cette remarque est également valable pour expliquer le comportement similaire du  $\text{Nb}^{5+}$  (0,64Å) et du  $\text{Ta}^{5+}$  (0,64Å). À l'exception du Li, tous ces éléments appartiennent au groupe des HFSE, qui du fait de leur incompatibilité s'accumulent dans les magmas évolués avec la différenciation magmatique. Leurs concentrations élevées dans les minéraux mafiques des granites s'expliquent donc en grande partie par des proportions élevées de ces mêmes éléments dans les magmas granitiques évolués d'où ces minéraux sont issus. Cependant, les anomalies plus fortes en Nb et Ta dans les amphiboles résultent d'une plus grande affinité de ces éléments pour l'amphibole que pour le clinopyroxène. De même, les concentrations plus importantes en Li dans les amphiboles résultent clairement d'une affinité plus grande de cet élément pour les amphiboles. On remarquera une fois de plus que les minéraux mafiques de l'échantillon AM46, en particulier les amphiboles, se distinguent par leur teneur élevée en Li. Le magma à l'origine de cette roche était donc à la fois plus pauvre en TR mais enrichi en Li.

#### 6.4.2. Roches sous-saturées

Les ægyrines des deux types de syénite à néphéline se distinguent surtout au niveau des concentrations en TR légères, plus élevées d'environ un ordre de grandeur dans l'ægyrine de la syénite à néphéline de type-I. Cette différence peut s'expliquer par l'état de différenciation différent des magmas à partir desquels ces ægyrines ont cristallisé. En effet, l'ægyrine de la syénite à néphéline de type-II est caractérisée par des pics négatifs en Ba, Sr, Eu, V et Co plus prononcés que dans l'ægyrine de la syénite à néphéline de type-I, indiquant un fractionnement plus important de plagioclase, feldspath alcalin, augite et ilménite. En plus de ces minéraux, le fractionnement de l'apatite, minéral pouvant contenir une quantité significative de TR légères (PAN et FLEET, 2002), pourrait expliquer l'appauvrissement relatif en TR légères du magma dont est issu l'échantillon R10.

Les profils de TR des amphiboles des syénites à néphéline montrent une évolution nette entre un pôle calcique, riche en TR et enrichi en TR légères évoluant progressivement vers un pôle sodique, appauvri en TR mais enrichi en TR lourdes. L'appauvrissement progressif

---

en TR vers le pôle sodique est en accord avec le mécanisme dominant d'incorporation des TR dans l'amphibole. En effet, l'enrichissement en  ${}^B\text{Na}$  s'accompagne d'une augmentation de  ${}^T\text{Si}$  et d'une diminution de  ${}^B\text{Ca}$  et  ${}^T\text{Al}$  avec pour conséquence une diminution de la substitution couplée  ${}^B\text{REE}^{3+} + {}^T\text{Al}^{3+} \longleftrightarrow {}^B\text{R}^{2+} + {}^T\text{Si}^{4+}$ . La simple observation de ces profils semble indiquer que la composition de l'amphibole, et donc la nature du cation dominant dans le site B (Ca ou Na), contrôle le fractionnement des TR légères et TR lourdes dans sa structure. Il y a donc un fractionnement des TR légères par rapport aux TR lourdes lié aux proportions Ca/Na des amphiboles. Les TR légères auraient une affinité plus forte pour les amphiboles calciques, et les TR lourdes pour les amphiboles sodiques.

Cependant, la comparaison établie avec les complexes du Gardar montre que pour une même composition (site B majoritairement occupé par Na), les arfvedsonites du complexe d'Ilímaussaq ne sont pas particulièrement enrichies en TR lourdes (Fig. 6.4c). La question du fractionnement des TR légères et des TR lourdes dans les amphiboles a été passée en revue par TIEPOLO, OBERTE et al. (2007). Ils notent que la compréhension des mécanismes à l'origine du fractionnement TR légères/TR lourdes ne sont pas simples et que plusieurs facteurs peuvent agir simultanément (changement de composition de l'amphibole, changement de composition du magma, variation de pression et température).

### 6.4.3. Bilan

D'une manière générale, les données d'éléments en trace des clinopyroxènes et des amphiboles des roches plutoniques alcalines évoluées du complexe d'Ambohimirahavavy confirment les résultats obtenus dans les roches plutoniques des complexes alcalins étudiées par MARKS, HALAMA et al. (2004), à savoir, que la composition du minéral hôte contrôle majoritairement le partitionnement des éléments en trace alors que l'évolution de la composition du magma, notamment par cristallisation fractionnée, a pour effet principal de faire varier les concentrations absolues en éléments en trace.

Dans les clinopyroxènes, au sein d'un même faciès de roche, les variations de composition en TR sont systématiquement plus prononcées dans la portion des TR légères. Ces variations pourraient refléter des variations de composition du magma dont les clinopyroxènes sont issus.

Dans les amphiboles, la nature du cation dominant dans le site B (Ca ou Na), contrôle le fractionnement des TR légères et TR lourdes dans sa structure. Les TR légères ont une affinité plus forte pour les amphiboles calciques, et les TR lourdes pour les amphiboles sodiques.

Le partitionnement des éléments en trace dans les deux minéraux ne semble pas être influencé par les proportions en  $\text{SiO}_2$  du magma. En effet, que la roche soit sous- ou sursaturée en  $\text{SiO}_2$ , Zr, Hf et Sn ont systématiquement une affinité forte pour l'ægryrine, alors que Nb, Ta, Li ont une affinité forte pour l'amphibole.





## **Troisième partie .**

### **Les minéralisations à métaux rares du complexe d'Ambohimirahavy**



## 7. Les minéralisations en TR et HFSE des filons de granite hyperalcalin et de pegmatite

**Publié dans le Journal of African Earth Sciences : REE and HFSE mineralization in peralkaline granites of the Ambohimirahavavy alkaline complex, Ampasindava peninsula, Madagascar.**

Les granites hyperalcalins sont caractérisés par une composition riche en alcalins ( $[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{mol}} + [\text{K}_2\text{O}]_{\text{mol}} > [\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{mol}}$ ) et par des teneurs élevées en HFSE et en TR. Il existe dans le monde de nombreux exemples de granites hyperalcalins associés à des minéralisations à métaux rares, en particulier les complexes de Strange Lake et de Thor Lake au Canada (SALVI et WILLIAMS-JONES, 1996; SHEARD et al., 2012), et de Khan Bogd et de Khaldzan Buregte en Mongolie (KOVALENKO, TSARYEVA et al., 1995; KYNICKY et al., 2011). Dans ces exemples, la formation de concentrations en métaux rares à des niveaux économiques est reliée soit à des processus magmatiques, soit à des processus hydrothermaux. Dans cette étude, nous nous intéressons à des minéralisations en métaux rares associées à un réseau discontinu de filons de granites et de pegmatites hyperalcalins mis en place sur les flancs externes du complexe annulaire alcalin d'Ambohimirahavavy. Après un premier travail de reconnaissance pétrographique des différents types de granite, nous avons étudié en détail les assemblages, les textures et les compositions des minéraux porteurs de métaux rares. Les objectifs sont d'identifier l'origine des différents types de filons de granite et pour chaque type de granite, de déterminer les mécanismes à l'origine de l'enrichissement en métaux rares.

Les filons de granite du complexe d'Ambohimirahavavy possèdent tous une minéralogie typiquement alcaline caractérisée par la présence d'amphibole et de pyroxène sodiques. À partir de leur texture et de leur composition minéralogique, nous en avons distingués trois types : un granite grenue (GR-I), un granite pegmatitique (GR-II) et un granite à eudialyte (GR-III). Le granite grenue possède une texture homogène constituée par une association de quartz, feldspath alcalin perthitique, arfvedsonite et ægyrine. Les principaux minéraux riches en métaux rares sont le zircon, le pyrochlore, la monazite-(Ce) et la chevkinite-(Ce). La composition hyperalcaline de la roche et la nature des minéraux porteurs de métaux rares correspondent à une roche de type miaskitique. Le granite pegmatitique est constitué des mêmes minéraux majeurs que le granite grenu mais

est caractérisé par une grande diversité de textures. Elles consistent en une alternance régulière de lits millimétriques à centimétriques, chacun contenant des minéraux de nature et de taille variables. La couleur des lits varie en fonction du minéral dominant, verte lorsque l'ægyrine domine, blanche lorsque c'est le feldspath. La taille de certains minéraux, en particulier de l'amphibole sodique, dépasse localement les 15 centimètres. Les phases à métaux rares sont pour l'essentiel des zircons à textures complexes, botryoïdales ou dendritiques et des fluorocarbonates de TR. Ces phases, associées à du quartz, sont regroupées en amas aux formes géométriques nettes. Nous interprétons ces amas comme des pseudomorphoses d'un minéral précurseur le plus souvent totalement remplacé. Le troisième type de granite montre également une texture pegmatitique, caractérisée par l'alternance de lits à composition minéralogique distincte. C'est un granite subsolvus à deux feldspaths (albite et feldspath potassique), ægyrine, amphibole sodique et quartz. Les minéraux majeurs porteurs de métaux rares sont l'eudialyte, la nacareniobsite-(Ce) et un silicate de Th-Ca-K proche de la turkestanite. La composition hyperalcaline de ce granite et la présence d'un zirconsilicate complexe de TR sont les caractéristiques typiques des roches agpaïtiques. Bien que ce terme fut autrefois réservé aux roches sous-saturées en silice, son utilisation a été récemment étendue aux roches sursaturées (MARKS, HETTMANN et al., 2011).

À partir des relations texturales, des paragenèses et des compositions des minéraux riches en HFSE et TR nous avons distingué les assemblages formés par des processus magmatiques et ceux formés par des processus hydrothermaux. Dans le granite grenu, les textures automorphes du zircon, du pyrochlore et de la monazite attestent de leur origine magmatique. La texture interstitielle de la chevkinite-(Ce) indique une origine magmatique plus tardive. Zircon et pyrochlore sont localement marqués par des traces d'altération. Dans le granite agpaïtique, l'eudialyte, la nacareniobsite-(Ce) et le silicate de Th-Ca-K sont généralement parfaitement automorphes et renferment poecilitiquement tous les autres minéraux de la roche. Ces textures témoignent également d'une cristallisation directe à partir d'un magma. Ces minéraux sont localement altérés et remplacés par des phases riches en Ca. Dans le granite pegmatitique, la présence de nombreuses pseudomorphoses constituées par un assemblage de minéraux xénomorphes, de petites tailles, et de composition très variées résulte probablement d'un épisode hydrothermal intense.

Les compositions roche totale des trois types de granite sont caractérisées par des contenus élevés en Fe et très faible en Mg, typiques des granites de type-A. Ils possèdent également un indice d'agpaïcité ( $[\text{Na}_2\text{O}]\text{mol} + [\text{K}_2\text{O}]\text{mol} > [\text{Al}_2\text{O}_3]\text{mol}$ )  $> 1$ , témoignant de leur caractère hyperalcalin. Ce rapport atteint une valeur particulièrement élevée (2,6) dans le granite à eudialyte. Les concentrations en métaux rares sont élevées dans le granite à eudialyte (par exemple  $\Sigma\text{REE}_2\text{O}_3 > 10\,000$  ppm), intermédiaires dans le granite pegmatitique ( $\Sigma\text{REE}_2\text{O}_3 \sim 2500$  ppm) et plus faible dans le granite grenue ( $\Sigma\text{REE}_2\text{O}_3 \sim 1000$  ppm).

Les compositions roche totale des trois types de filons de granite suggèrent qu'ils sont issus d'un magma parent commun mais ne permettent pas à elles seules de déterminer la nature de la source, à savoir s'ils proviennent d'un magma basaltique ou s'ils sont issus du produit de fusion d'une croûte métasomatisée. En effet, l'anomalie négative en Eu

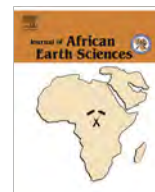
---

commune à tous les types de granite peut provenir soit du fractionnement du plagioclase lors de la différenciation d'un magma basaltique soit de la fusion partielle d'une roche granitique dans laquelle le plagioclase ne fondrait que partiellement.

Dans le granite grenu et le granite à eudialyte, les minéraux porteurs de métaux rares ont tous une origine magmatique mais les assemblages n'ont rien de commun, miaskitique dans le premier, agpaïtique dans le second. Cette distinction résulterait d'un niveau de différenciation variable des magmas à partir desquels ont cristallisé les deux types de granite. Le granite à eudialyte aurait cristallisé à partir d'un magma plus évolué que le granite grenu. D'après la composition minéralogique et la composition roche totale du granite à eudialyte, le magma dont il est issu devait être particulièrement riche en Na et en volatils (F et Cl), deux caractéristiques qui augmentent la solubilité des métaux rares dans les magmas. Les concentrations très élevées en métaux rares dans le magma ont permis la cristallisation des minéraux agpaïtiques tels que l'eudialyte.

Les minéraux à métaux rares des filons de granite grenu et de granite à eudialyte portent des traces d'altération. Dans le granite pegmatitique, ces marques d'altération s'expriment sous forme de pseudomorphoses riches en minéraux secondaires porteurs de métaux rares. Localement, nous avons observé des pseudomorphoses incomplètes où le minéral remplacé était l'eudialyte. La précipitation de minéraux secondaires riches en métaux rares indiquerait que ces derniers ont été transportés par un fluide. Les données expérimentales ont montré que les fluides alcalins, riche en silice dissolvent le zircon. De nombreuses études ont également montré que le Zr ou le Th pouvaient être transportés par des complexes fluorés. D'après nos observations et les données expérimentales, nous interprétons cette altération comme le résultat de l'action d'un fluide alcalin, riche en Si, F et Cl. Ce fluide serait d'origine orthomagmatique et aurait été exsolvé en fin de cristallisation des magmas granitiques.





# REE and HFSE mineralization in peralkaline granites of the Ambohimirahavy alkaline complex, Ampasindava peninsula, Madagascar

Guillaume Estrade<sup>a</sup>, Stefano Salvi<sup>b,\*</sup>, Didier Béziat<sup>a</sup>, Soatsitohaina Rakotovao<sup>c</sup>, Raymond Rakotondrazafy<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Université de Toulouse, UPS GET, 14 Avenue E. Belin, F-31400 Toulouse, France

<sup>b</sup> CNRS, GET, 14 Avenue E. Belin, F-31400 Toulouse, France

<sup>c</sup> Ecole supérieure polytechnique de Madagascar, Ambatomaro Antsobolo Antananarivo Madagascar, Madagascar

<sup>d</sup> Département des Sciences de la Terre, Université d'Antananarivo, Madagascar

## ARTICLE INFO

### Article history:

Available online 5 July 2013

### Keywords:

Peralkaline A-type granite  
Alkaline complex  
REE and HFSE mineralization  
Agpaitic  
Ampasindava peninsula  
Madagascar

## ABSTRACT

The Cenozoic Ambohimirahavy alkaline complex in the northwest of Madagascar is characterized, in its outer flanks, by a network of discontinuous granitic dykes mineralized in rare-earth elements (REE) and high-field-strength elements (HFSE). These granitic dykes contain alkali amphibole and pyroxene, are strongly ferrian, have a peralkaline affinity [molar  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ ], but differ in textures and mineral assemblages. Based on the latter parameters, three varieties of granite could be distinguished: coarse-grained, pegmatitic and eudialyte-bearing granite. Detailed study of the REE- and HFSE-bearing minerals revealed the presence of both magmatic and hydrothermal phases. In coarse-grained granite (GR-I) prevails a magmatic miaskitic assemblage, rich in zircon. In the pegmatitic granite (GR-II), the rare metals are contained in secondary minerals, essentially amoeboid zircon and rare-earth fluorocarbonates, forming pseudomorphs after eudialyte. The eudialyte-bearing granite (GR-III), the richest in REE and HFSE, is characterized by a magmatic agpaitic assemblage, dominated by eudialyte. A skarn develops at the contact of GR-I with limestone. Mineralization in this zone is in the form of pseudomorphs of rare-metal-bearing minerals after aegirine–augite.

Presence of a magmatic miaskitic vs. an agpaitic assemblage in the coarse-grained and eudialyte-bearing granites, respectively, is interpreted to result from crystallization of differently evolved melts that probably originated from a common basaltic parental magma. Origin from the melting of a metasomatized lower crust cannot be excluded. In the eudialyte-bearing granite, very high contents of Na and volatiles maintained the rare metals in the melt to the very last stages of crystallization, whereas in the coarse-grained granite, Na and volatiles were probably lost to an exsolving fluid, causing the precipitation of a miaskitic assemblage. Subsolvus remobilization of REE and HFSE took place via an alkali-, silica- and F-rich orthomagmatic fluid exsolved from the crystallizing peralkaline granitic melt.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Most of the elements of the high-field-strength (HFSE) group (Zr, Hf, Nb, Ta) and the rare-earth elements (REE) are considered as strategic elements because of their use in specialized technology industries and their current limited production. Over the last few years, a sharp increase in demand for these elements, especially the rare-earth elements, has led the mineral exploration industry to focus its effort on the discovery of new such resources. Accordingly, it is of prime importance to understand the processes of formation of these deposits.

Peralkaline granitic rocks are commonly associated with economic deposits of rare metals, especially high-field-strength elements. Well-known examples of rare-metal-rich peralkaline granitic rocks include the Strange Lake complex in Canada (Salvi and Williams-Jones, 1990, 1996) and the Khan Bogd and Khaldzan Buregte complexes in Mongolia (Kovalenko et al., 1995, 2007; Kynicky et al., 2011). In these deposits, both magmatic and metasomatic processes are responsible for the economic concentration of rare metals (Kempe et al., 1999; Kynicky et al., 2011; Salvi and Williams-Jones, 2006; Sheard et al., 2012).

A process that is clearly related to metasomatic processes in these rocks is the destabilization of a primary REE- and HFSE-rich magmatic assemblage and its replacement by secondary minerals. One line of evidence of this destabilization is the presence of pseudomorphs after varied precursor minerals. In some cases,

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [stefano.salvi@get.obs-mip.fr](mailto:stefano.salvi@get.obs-mip.fr), [stefano.salvi@free.fr](mailto:stefano.salvi@free.fr) (S. Salvi).

eudialyte is supposed to be the precursor mineral; however, because of its rarity in peralkaline granite, direct evidence of replacement is generally not observed.

In this paper, we describe a rare-metal-enriched peralkaline granite from Madagascar. Based on mineralogical assemblages, textural features and geochemistry, we show that both magmatic and hydrothermal processes are responsible for the high concentration in rare metals. Moreover, we provide a new example of rare eudialyte-bearing peralkaline granite and, in addition, new evidence showing eudialyte replacement by rare-metal-rich secondary minerals.

## 2. Geological setting of the Ambohimirahavavy complex

The Ambohimirahavavy Alkaline Complex (AAC) is a Cenozoic annular complex about 18 km across, located in the Ampasindava

peninsula of northwestern Madagascar. It is part of a NW–SE alignment of three alkaline complexes (Manongarivo, Ambohimirahavavy and Andranomaravy) intruded in Mesozoic sedimentary units of the Isalo Group, essentially composed of marls, siltstones and siliceous limestones (Fig. 1). The first data and geological information were collected at the beginning of the 20th century by Alfred Lacroix and are contained in his three-volume book “Minéralogie de Madagascar” (Lacroix, 1922a,b, 1923). Earlier petrographic descriptions were done by Bésairie (1936) and Donnot (1963). The complex has been recently dated; ages are given in the British Geological Survey report CR/08/078 (2008) and range between 23 and 24 Ma. These data are consistent with Buchwaldt's (2006) determination of  $23.82 \pm 0.3$  Ma for a dyke in the same region, leaving little doubt for a late Oligocene to early Miocene age for these alkaline complexes.

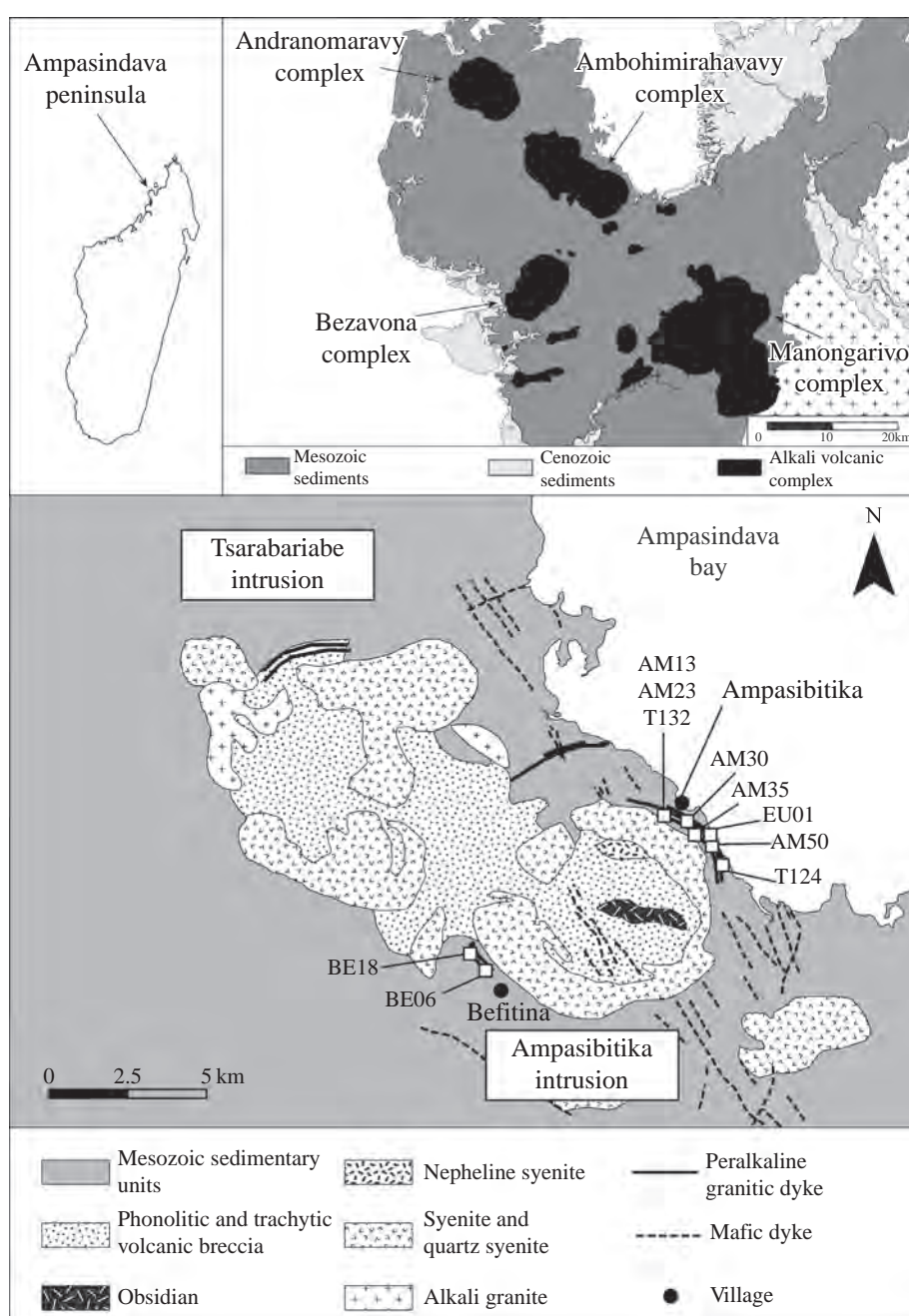


Fig. 1. Geological map of the Ambohimirahavavy complex, showing the location of the Tsarabariabe and Ampasibitika intrusions. White squares indicate sampling locations.

The AAC consists of several circular intrusive bodies, the two most important of which being the Tsarabariabe intrusion in the NW and the Ampasibitika intrusion in the SE (Fig. 1). Both are mainly composed of an association of undersaturated nepheline syenite, saturated syenite and oversaturated quartz syenite associated with their volcanic equivalents. Trachytic and phonolitic flows cover much of the area between these two intrusive bodies. Two granitic intrusive bodies of limited size outcrop in the Tsarabariabe intrusion. Ampasibitika intrusion has the characteristic shape of a ring dyke that delineates a caldera. This caldera is filled with various volcanic products of trachytic composition, in which sedimentary blocks have been preserved. An obsidian dome, rhyolitic in composition, is present in the center of the caldera.

The outer part of the ring dyke is outlined by multiple dyke swarms essentially composed of microsyenite and granite in the outermost part. Mafic dykes also are present in and outside of the complex and further underscore the NW–SE trend observed in this region. Peralkaline granitic dykes outcrop mainly in a narrow strip 2 km in length, along the northern flank of the Ampasibitika intrusion and in a more restricted area along the southern flank. They are emplaced in sedimentary rocks, essentially marls and, less commonly, limestone, where they form a complex anastomosing network, and develop mineralized skarn in contact with the limestone. Recent studies have shown that these granitic dykes have a particularly high potential for economic mineralization in rare metals (Ganzeev and Grechishchev, 2003; Ganzeev et al., 1989; Rakotovo et al., 2009). A German mining exploration company, Tantalus Rare Earths AG, is currently working in this area to define the mineral potential of the area.

### 3. Sampling and analytical methods

Extensive fieldwork was carried out during the late fall of 2010 in the Ampasindava Peninsula. We focused our attention on the north and south flanks of the Ampasibitika intrusion (Fig. 1), where radiometric anomalies had suggested the presence of mineralized rocks. In addition, we examined in detail and sampled core material from drill-holes drilled by Tantalus Rare Earths on the north flank of the Ampasibitika intrusion.

Back-scattered images were taken using a JEOL JSM 6360LV scanning electron microscope equipped with a silicon drift detector at the Géosciences Environnement Toulouse (GET) laboratory in Toulouse. The compositions of the REE- and HFSE-bearing minerals were determined using wavelength-dispersive spectrometers on a Cameca SX50 electron microprobe with SAMx automation at the GET laboratory. Operating conditions were: an accelerating voltage of 15 kV, a beam current of 20 nA and a beam diameter of 3 µm for all elements. Standards were topaz (F), albite (Na), periclase (Mg), corundum (Al), wollastonite (Si, Ca), LaPO<sub>4</sub> (P), tugtupite (Cl), sanidine (K), pyrophanite (Mn, Ti), hematite (Fe), REE-orthophosphates (REE, Y) zircon (Zr), Nb metal (Nb), Hf metal (Hf), Ta metal (Ta), Pb<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Pb), ThO<sub>2</sub> (Th), UO<sub>2</sub> (U). Whole-rock analyses were performed on representative samples by the ALS laboratory group in Seville, Spain (see their website for details on the methods and the analytical precision and detection limits: [www.alschemex.com](http://www.alschemex.com)). 10 samples were analyzed for major and trace elements by ICP-AES using a lithium metaborate fusion technique for digestion and by ICP-MS respectively.

### 4. Peralkaline granites

#### 4.1. Petrography

All granitic samples examined in this study are alkaline in composition, i.e., contain alkali amphibole or pyroxene (Le Maitre et al.,

2002). In hand specimen, granitic dykes greatly differ in terms of grain size, texture and alteration. On the basis of texture and mineralogical association, we distinguished three varieties of peralkaline granite.

The first type (GR-I) is rather homogeneous and consists of a medium- to coarse-grained assemblage of quartz, alkali feldspar, arfvedsonite, aegirine, or both (Fig. 2a). The K-rich feldspar show exsolved lamellae of albite indicating hypersolvus conditions of crystallization. In most samples, amphiboles are replaced by quartz, Ca–Mg–Fe carbonates, Fe-oxides and titanite. Common accessory minerals are zircon, pyrochlore, monazite-(Ce) and chevkinite-(Ce). The presence of these minerals, together with the peralkaline nature of this granite, indicate its miaskitic composition, based on the classification of Sørensen (1997) expanded to granitic rocks by Marks et al. (2011). Locally, this granite is observed to intrude limestone. The interaction of these two lithologies resulted in the formation of a reaction zone characterized by Ca–Si mineralogy typical of skarn. The reaction zone was subdivided in two zones, an endoskarn, where the granitic lithologies are transformed, and an exoskarn, corresponding to the metasomatized sedimentary units.

The second and the most widespread type of granite (GR-II) encountered in the Ampasibitika and Befitina areas is characterized by the common presence of a pegmatitic texture. This granite has been described in detail by Lacroix (1915) and called 'fasibitikitite'. Unlike the homogeneous GR-I granite, it is made up of a rhythmically layered texture (mm to cm) showing variations in color, grain size and mineralogical composition (Fig. 2b). The color of the layers depends on the mineralogical content, greenish layers being richer in aegirine whereas lighter ones contain a dominance of feldspars. The grain size varies from aplitic (<0.1 mm) to pegmatitic (>5 cm) and does not appear to be a function of the distance from the dyke's margins. In aplitic layers, aegirine is present as randomly oriented, fine euhedral grains or needles. Pegmatitic layers contain coarse grains of quartz, feldspars and exceedingly coarse crystals of Na-amphibole (up to 20 cm), which tend to be oriented perpendicular to the dyke contact. Locally, these amphiboles are replaced by aegirine. Replacement by quartz, Ca–Mg–Fe carbonates and Fe-oxides are also observed. Some layers also contain centimeter-sized aegirine. A notable feature of this granite is the presence of numerous randomly distributed pseudomorphs, which contain a host of tiny grains of rare-metal-rich minerals. A detailed description of these pseudomorphs is given in the next section.

The third variety of granite (GR-III) was only sampled in drill hole. It greatly differs from the two others varieties by its mineralogical composition, but it shares the sharp mineralogical zonation common in GR-II, which is also a pegmatitic texture. It is a mesocratic to melanocratic peralkaline granite rich in eudialyte, aegirine and Li-bearing F-rich Na-amphibole (leakeite) (Fig. 2c). Two alkali feldspars are present, distinct albite and K-feldspar, indicating a subsolvus crystallization. The GR-III granite displays a pronounced layered texture with green, black, white and pink colors produced by aegirine, Na-amphibole, alkali feldspar and eudialyte, respectively. Aegirine and eudialyte are strictly euhedral. Quartz is generally present as late crystals and commonly restricted to layers flanked by euhedral eudialyte. Eudialyte crystals exhibit oriented growth toward the quartz-rich portions, which seem to fill miarolitic cavities. Pyrochlore, fluorapatite and fluorite are accessory minerals. Based on the presence of REE- and HFSE-rich minerals, the rock can be classified as an agpaitic peralkaline granite (Marks et al., 2011; Sørensen, 1997). Apart from the presence of quartz, the GR-III has a mineralogical composition similar to a lujavrite, an agpaitic nepheline syenite characterized by an elevated content of rare-metal minerals, particularly eudialyte, common in the Ilímaussaq alkaline complex, in South Greenland (Sørensen et al., 2006).

#### 4.2. Major and trace elements

Table 1 gives the representative major- and trace-element composition of three samples of coarse-grained granites (GR-I), four samples of pegmatitic granites (GR-II), one sample of eudialyte-bearing granite (GR-III) and two samples of skarn from the Ampasibitika and Befitina areas.

Granitic samples of GR-I and GR-II types have a  $\text{SiO}_2$  content ranging from 69.60 to 76.80 wt.% whereas in the granite GR-III it is slightly lower, with a value of 64.60 wt.%. The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content is rather constant in GR-I (8.00–9.00 wt.%) whereas it varies strongly in GR-II, from 4.20 to 10.80 wt.%, which reflects the difficulty of choosing a homogeneous representative sample of a pegmatite (the highest value is from sample T124 which contains abundant coarse perthite crystals). A striking feature of the granites in the AAC is their high amount in iron as well as their very low Mg

content. These features are consistent with strongly ferroan granitoids typical of intraplate settings. The peralkalinity index [P.I. = molar  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ ] varies from 1.0 to 2.6 and is generally higher in GR-II and GR-III. In sample T124, the high proportion of feldspars is reflected in a relatively low peralkalinity index value. Skarn samples are characterized by a high CaO content (12.60 wt.%).

The chondrite-normalized REE patterns and primitive mantle-normalized trace element patterns in the three types of granite and in the skarn zone are compared in Figs. 3 and 4. The total REE content (as  $\text{REE}_2\text{O}_3$ ) is high in all granites but varies considerably according to the type of granite. The highest contents ( $\text{REE}_2\text{O}_3 > 10,000$  ppm) are in GR-III and in the skarn,  $\text{REE}_2\text{O}_3$  average around 2500 ppm in GR-II, whereas GR-I has the lowest contents ( $\text{REE}_2\text{O}_3 \sim 1000$  ppm). All rocks have a similar chondrite-normalized REE pattern, showing enrichment in light rare-earth elements (LREE) relative to heavy rare-earth elements (HREE) and a strong

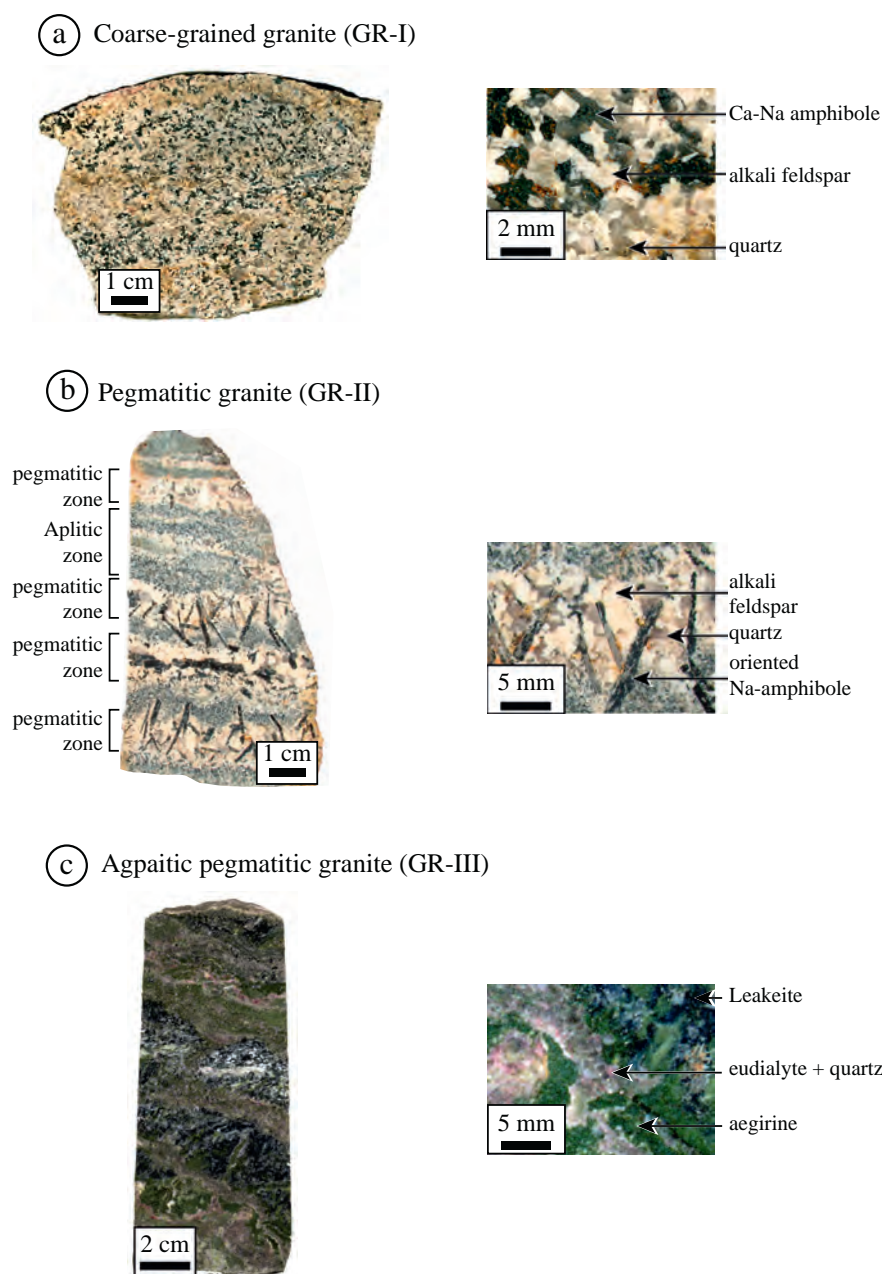


Fig. 2. Photographs of the three types of granitic dykes: (a) Coarse-grained granite (GR-I), (b) Pegmatitic granite (GR-II), (c) Eudialyte-bearing pegmatitic granite (GR-III).



**Table 1**

Representative major and trace element analyses of coarse-grained granite (GR-I), pegmatitic granite (GR-II), eudialyte-bearing granite (GR-III) and skarn.

Sample	AM13	AM35	BE06	AM30B	AM50B	T124	BE18	EU01	AM-23	T132Ch
Type	GR-I			GR-II			GR-III			Skarn
Texture	Coarse-grained	Coarse-grained	Coarse-grained	Pegmatitic	Pegmatitic	Pegmatitic	Pegmatitic	Pegmatitic		
Wt.%										
SiO <sub>2</sub>	69.60	71.50	73.50	70.20	71.20	71.00	76.80	64.60	55.00	60.90
TiO <sub>2</sub>	0.31	0.52	0.23	0.31	0.54	0.12	0.32	0.62	0.41	0.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.14	9.88	8.71	6.11	4.22	10.80	7.58	5.73	5.47	4.79
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.80	7.43	7.63	12.40	12.10	5.93	7.22	7.49	14.70	8.48
MnO	0.24	0.10	0.14	0.18	0.17	0.15	0.18	0.54	0.87	0.62
MgO	0.06	0.10	0.06	0.01	0.07	0.01	0.02	0.56	0.59	0.17
CaO	0.41	1.10	2.02	0.34	0.50	0.33	0.11	3.22	12.60	12.60
Na <sub>2</sub> O	4.62	3.52	3.76	4.79	4.91	6.45	3.30	7.19	3.11	4.43
K <sub>2</sub> O	3.90	4.00	2.65	3.10	2.39	2.65	2.11	2.73	1.78	0.19
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0.01	0.03	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.04	0.06	0.04
SrO	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.01	0.01
BaO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.04	<0.01
LOI	1.30	2.49	1.69	1.79	2.18	0.50	1.30	1.75	6.14	5.57
Total	99.40	100.50	100.50	99.20	98.30	98.00	99.00	94.51	101.00	98.10
P.I.	1.45	1.02	1.04	1.84	2.53	1.25	1.02	2.58	1.29	1.56
ppm										
Ag	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	n.a.	<0.5	<0.5	<0.5	n.a.
As	4	2	4	1	2	n.a.	2	16	37	n.a.
Ba	86	55	96	57	198	44	68	149	360	45
Be	14	n.a.	n.a.	14	15	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Bi	15	0	0	25	7	25	1	0	4	7
Cd	<0.5	<0.5	<0.5	1	<0.5	7	1	<0.5	<0.5	1
Ce	229	474	868	678	574	728	2290	6200	2770	6136
Cl	<50	n.a.	<50	<50	<50	n.a.	<50	3560	<50	n.a.
Co	<1	1	<1	1	1	3	<1	8	1	3
Cr	20	10	10	20	20	21	10	40	10	23
Cs	2	3	9	2	4	1	3	19	3	0
Cu	3	8	6	14	8	287	24	6	22	20
Dy	14	16	40	41	52	45	153	453	46	322
Er	10	9	24	27	33	28	90	256	23	197
Eu	1	1	1	1	3	2	4	14	3	11
F	2220	n.a.	1180	930	340	n.a.	560	3540	740	n.a.
Ga	41	45	41	38	32	60	52	57	46	30
Gd	12	17	39	33	52	38	131	420	63	281
Hf	26	21	59	449	482	446	198	398	52	631
Ho	3	3	9	9	11	9	33	93	8	67
La	132	296	563	341	612	413	1300	2990	1815	3405
Li	250	n.a.	n.a.	70	60	n.a.	n.a.	7	n.a.	n.a.
Lu	2	1	3	4	5	3	9	30	3	23
Mo	<1	<1	1	<1	<1	n.a.	<1	4	2	n.a.
Nb	239	200	692	486	547	785	1625	3800	2160	3021
Nd	74	151	280	213	366	239	786	2480	741	2016
Ni	<1	<1	<1	<1	<1	29	<1	10	<1	16
Pb	44	15	17	59	950	87	452	403	35	17
Pr	24	50	88	69	115	71	221	679	249	601
Rb	359	297	393	435	532	380	611	1420	244	12
Sb	0	0	1	0	0	2	1	3	1	3
Se	1	1	3	2	5	n.a.	9	49	5	n.a.
Sm	13	23	46	40	66	44	147	516	100	354
Sn	14	15	40	95	491	96	184	302	151	222
Sr	16	38	89	26	19	13	22	151	91	102
Ta	14	13	40	47	83	56	126	481	56	315
Tb	2	3	7	6	9	7	24	73	9	51
Te	0	0	0	0	0	n.a.	0	0	0	n.a.
Th	34	49	156	77	65	241	477	2600	609	437
Tl	<0.5	1	1	<0.5	1	0	1	1	1	0
Tm	2	1	3	4	5	4	13	38	3	29
U	8	7	40	37	73	65	90	216	140	101
V	<5	<5	<5	<5	<5	29	5	18	9	17
W	4	4	5	4	3	n.a.	8	13	12	n.a.
Y	83	87	249	245	330	289	787	2950	270	1811
Yb	11	8	20	28	33	26	72	224	20	175
Zn	316	156	281	405	307	190	858	875	288	407
Zr	879	782	2270	17,200	20,000	17,195	7320	19,700	2320	21,576

P.I. is the peralkalinity index [P.I. = molar (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]; n.a.: not analyzed; <: below detection limit.

negative Eu anomaly, with (Eu/Eu<sup>\*</sup>) ranging from 0.09 to 0.15. These patterns are also characterized by a steep slope from La to Ta and a gentler slope from Gd to Lu. The chondrite-normalized

ratio of La to Lu (La<sub>N</sub>/Lu<sub>N</sub>) ranges from 9 in GR-I to an anomalous value of 67 in the skarn, with an average of 16. The Eu anomaly is relatively constant in all lithologies.



Unlike the chondrite-normalized REE patterns, the shape of the primitive mantle-normalized multi-element pattern is specific to each rock. A consistently gentle negative slope from Th to Yb is characteristic of GR-III, which is consistent with the increasing compatibility of these elements. In contrast, patterns for GR-I, GR-II and the skarn display large anomalies, especially in Pb, Zr and Hf. In addition to its relative depletion in REE, GR-I contains the lowest levels of most of the HFSE. The highest concentrations of Th (1900 ppm), U (193 ppm), Nb (3500 ppm), Ta (357 ppm) and Y (2410 ppm) are observed in GR-III. GR-II is characterized by positive anomalies in Pb (~450 ppm), Zr (~1.5%) and Hf (~380 ppm). The skarn samples are generally highly enriched in HFSE, but show a strongly negative Pb anomaly.

## 5. REE- and HFSE-bearing minerals

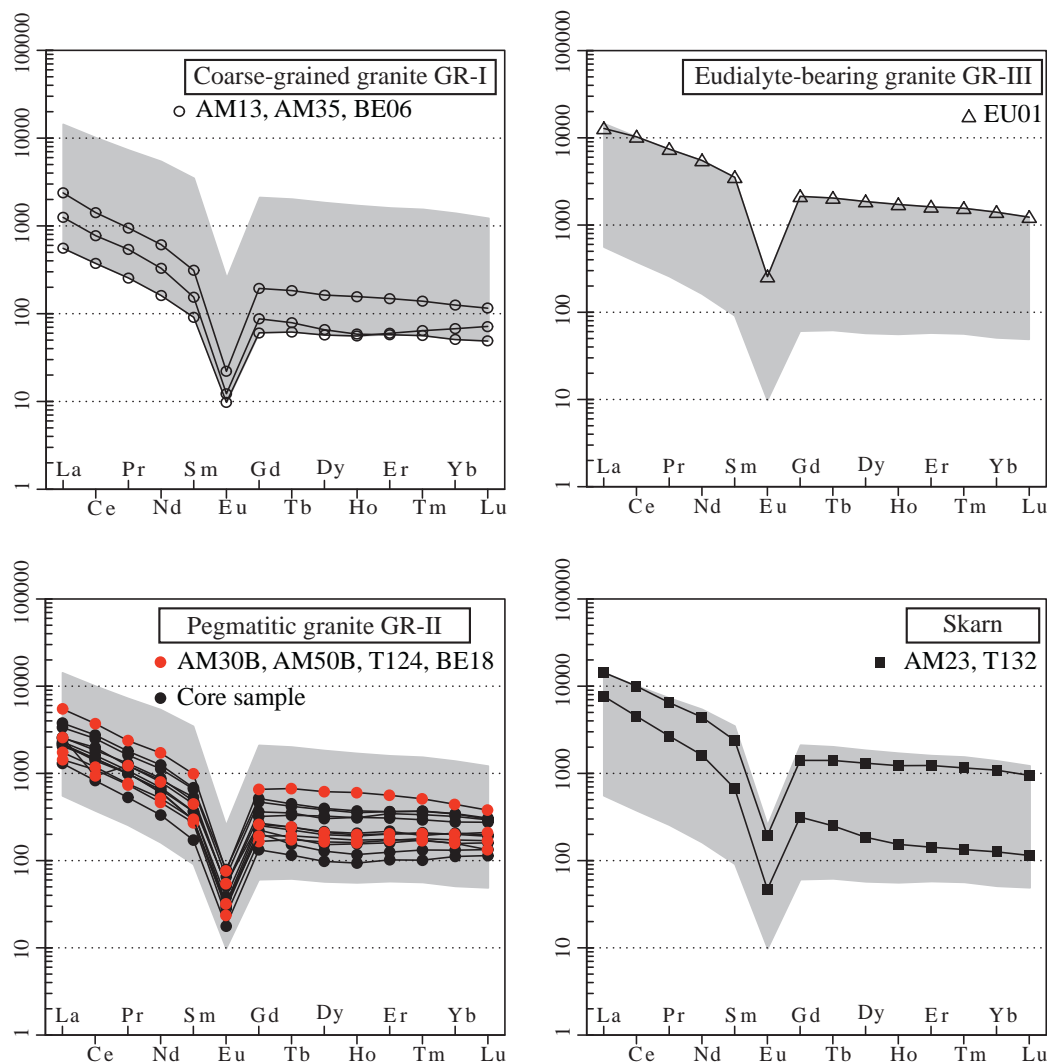
The peralkaline granites of the Ambohimirahavavy alkaline complex contain a wide variety of REE- and HFSE-bearing minerals, which we can separate into agpaitic and miaskitic groups (e.g., Chakhmouradian and Mitchell, 1999; Mitchell and Liferovich, 2006), based on whether these are complex alkali silicates [e.g., eudialyte and nacareniobite-(Ce)], or more common phases, such as zircon and ilmenite. On the basis of the above considerations,

GR-I and GR-III contain distinctly miaskitic and agpaitic mineral assemblages, respectively, whereas GR-II contains an assemblage transitional between the two. Table 2 lists names and formulae of REE and HFSE minerals found in different types of granitic dykes. Based on textural relationships, paragenesis and mineral compositions, we have distinguished primary and secondary rare-metal-bearing minerals, i.e., those formed by magmatic and hydrothermal processes, respectively.

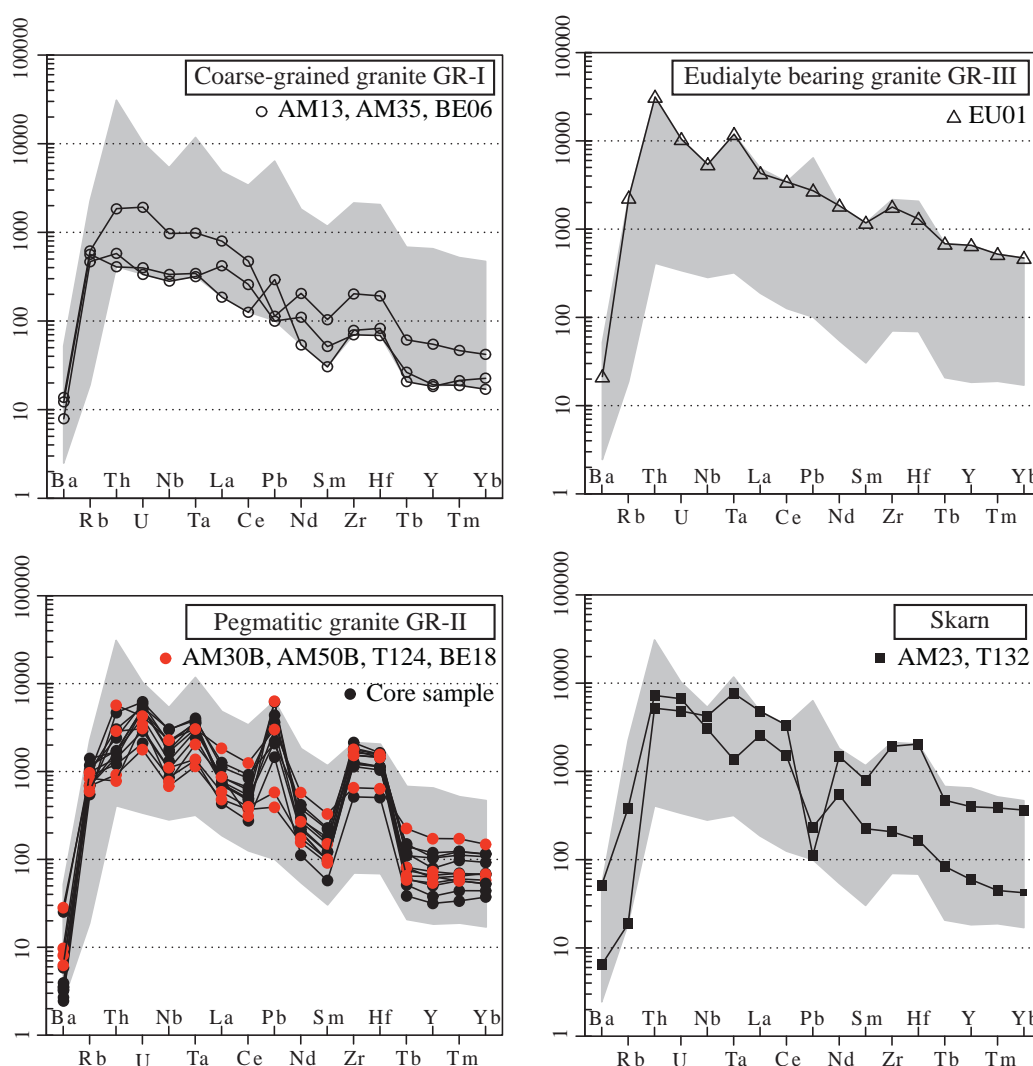
### 5.1. Textures and paragenesis of primary REE- and HFSE-bearing minerals

#### 5.1.1. The agpaitic assemblage

Eudialyte in agpaitic peralkaline granite GR-III is an early magmatic phase that forms euhedral poikilitic grains (0.1–2.0 mm) enclosing anhedral chadacrysts of aegirine, microcline and albite (Fig. 5a–c). Microprobe analyses of eudialyte show little variations and are within the compositional range reported in literature (Schilling et al., 2011) (Table 3). Eudialyte generally occurs as fresh grains but, locally, can be partly altered to calcite plus an unidentified Na–Ca-zirconosilicate (Fig. 5d). The low sum of oxides in the analysis of the altered phase is probably due to its high H<sub>2</sub>O content (Table 3) and could indicate that this is a hydroxyl-bearing



**Fig. 3.** Chondrite-normalized REE pattern for the three granite types and skarn. The grey area contours the entire compositional range of the studied rocks. Outcrop sample numbers are given in the figures. Drill core sample analyses for GR-III and some of the GR-II were kindly provided by Tantalus Rare Earth AG.



**Fig. 4.** Mantle-normalized trace-element pattern for the three granite types and skarn. The grey area contours the whole compositional range. Outcrop sample numbers are given in the figures. Drill core sample analyses for GR-III and some of the GR-II were kindly provided by Tantalus Rare Earth AG.

**Table 2**

List of rare-metal-rich minerals, and their abbreviations, occurring in peralkaline granites and skarn from the Ambohimirahavy complex.

Mineral	Abbreviation	Formula	Lithology			
			GR-I	GR-II	GR-III	Skarn
Bastnäsité-(Ce)	bsn	$\text{CeCO}_3\text{F}$		X		X
Cerite-(Ce)	–	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Ca})_9(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+})(\text{SiO}_4)_3(\text{SiO}_3\text{OH})_4(\text{OH})_3$		X		
Chevkinite-(Ce)	chk	$\text{Ce}_4(\text{Ti}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_5\text{O}_8(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$	X	X		
Eudialyte	eud	$\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl}, \text{OH})_2$			X	
Fergusonite-(Y)	frg	$\text{YNbO}_4$		X		X
Ferriallanite-(Ce)	aln	$\text{CaCeFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{Al}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$		X		
Monazite-(Ce)	mnz	$\text{CePO}_4$	X	X		X
Nacareniobsite-(Ce)	ncr	$\text{Na}_3\text{Ca}_3\text{CeNb}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{OF}_3$			X	
Parisite-(Ce)	–	$\text{CaCe}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$		X		X
Pyrochlore	pcl	$(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{OH})_8\text{F}$	X	X	X	X
Synchisite-(Ce)	–	$\text{CaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$		X		X
Thorite	–	$\text{ThSiO}_4$		X		
Turkestanite	trk	$(\text{K}, \text{La})(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{ThSi}_8\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$			X	
Zircon	zrn	$\text{ZrSiO}_4$	X	X		X

zirconosilicate. Two additional agpaitic minerals, nacareniobsite-(Ce) and turkestanite, occur as early magmatic phases in association with eudialyte, in subordinate amounts (Figs. 5e and f) (Table 3). These minerals are very rare in oversaturated rocks, and have been

previously described only from the Morro Redondo complex in southern Brazil (Vilalva and Vlach, 2010; Vilalva et al., 2013). In GR-III, nacareniobsite-(Ce) forms elongate euhedral laths (0.2–0.5 mm) enclosing aegirine, microcline and albite. It is locally

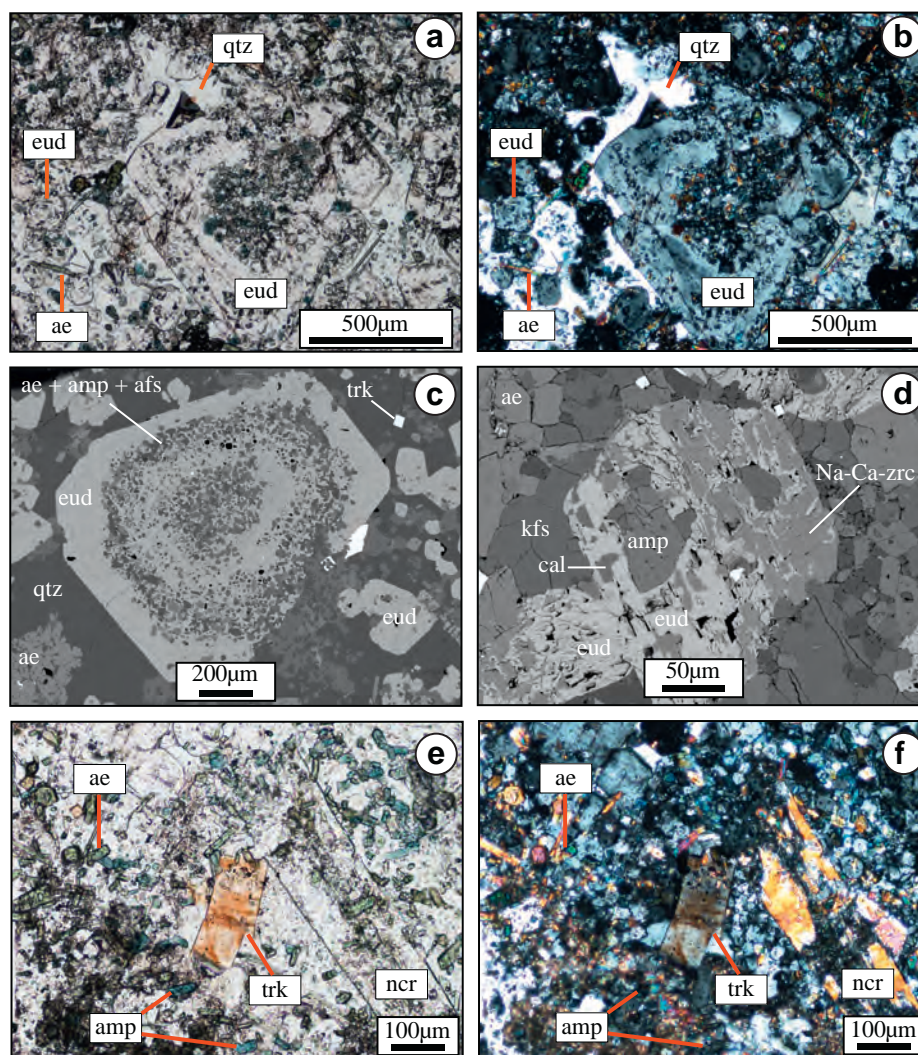
replaced by Nb-rich titanite and calcite, whereas primary chadacrysts of aegirine and feldspars are preserved. Turkestanite occurs as euhedral crystals (0.1–0.5 mm) with a diamond-shaped habit, enclosing small grains of aegirine, microcline, albite and eudialyte.

### 5.1.2. The Miaskitic assemblage

In GR-I, zircon occurs as subhedral to anhedral crystals, 200–400  $\mu\text{m}$  long, rarely up to 0.5 mm. In SEM BSE images, it exhibits light and dark grey inclusion-free areas, and a darker grey zone rich in inclusions (Fig. 6a–d). The zone showing a lighter gray color in the SEM BSE images has higher concentrations of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (1.76 wt.%) and  $\text{ThO}_2$  (1.53 wt.%; Table 4). In addition, growth zonation can be observed in the light grey areas, which involves progressive substitution of Y for Hf from the core to the rim (Fig. 6a and b). The dark grey portion is slightly enriched in  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (2.11 wt.%) with respect to the light zone, but is highly depleted in  $\text{ThO}_2$  (0.52 wt.%). In both areas,  $\text{UO}_2$  remains relatively constant. The darkest grey zones occur, in most cases, in the margin of zircon crystals, and do not contain detectable  $\text{Y}_2\text{O}_3$  or  $\text{ThO}_2$ . These zones are also characterized by micrometer-sized pores, which, locally, are filled with solid inclusions rich in Th or Y (Fig. 6c and d). Because of their small size (<1  $\mu\text{m}$ ), we were unable to obtain precise

microprobe analyses of these inclusions and could only obtain qualitative EDX analyses (Table 5). These analyses are normalized to a hundred for sake of consistency, and do not account for the presence of volatile elements. However they do reflect relative proportions.

Pyrochlore commonly occurs as euhedral to subhedral fractured grains ranging from ~100 to 400  $\mu\text{m}$  across. SEM BSE images reveal internal zonation and the common presence of a rim of calcite and secondary ferriallanite-(Ce), that locally contains appreciable Nb, and small anhedral grains of fergusonite-(Y) (Fig. 6e and Table 7). Microprobe analyses (Table 6) indicate that the pyrochlore composition is dominated by  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (59.74–61.60 wt.%) and  $\text{CaO}$  (10.84–12.29 wt.%) with relatively low  $\text{Na}_2\text{O}$  contents (3.56–4.31 wt.%). According to the classification of Atencio et al. (2010), all pyrochlore grains in this study belong to the fluorocalciopyrochlore member. The zonation is due to depletion in  $\text{UO}_2$  from the core (3.45–3.61 wt.%) to the rim (2.09–2.81 wt.%). Fluorine content is invariably high, ranging from 2.99 to 4.15 wt.%. Fractures in the pyrochlore contain secondary Y- and REE-rich phases interpreted as altered pyrochlore (Table 7). These analyses are subject to the same constraints as indicated for Table 5.



**Fig. 5.** Typical texture and mineralogical association observed in the eudialyte-bearing granite of the AAC. (a and b) Euhedral eudialyte and aegirine (ae) needles with interstitial quartz (qtz). (c) SEM BSE image of euhedral crystal of eudialyte rich in inclusions of aegirine, amphibole (amp) and alkali feldspar (afs) disposed in a concentric fashion. d. SEM BSE image of the alteration of an eudialyte in unidentified Na-Ca zirconosilicate (Na-Ca-zrc) and calcite (cal). (e and f) Euhedral crystals of turkestanite and nacareniobsite-(Ce). Abbreviations of rare minerals are listed in Table 2.

**Table 3**

Representative average compositions of eudialyte, altered eudialyte, nacareniobsite-(Ce) and turkestanite in the eudialyte-bearing granite (GR-III) analyzed by electron microprobe ( $\sigma$  reports the standard deviation,  $n$  represents the number of analyses).

$n$	Eudialyte		Altered eudialyte		Nacareniobsite-(Ce)		Turkestanite	
	5	$\sigma$	4	$\sigma$	6	$\sigma$	5	$\sigma$
Wt.%								
SiO <sub>2</sub>	53.87	0.35	63.27	0.86	28.55	0.14	50.91	0.71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.		b.d.		b.d.		b.d.	
Na <sub>2</sub> O	10.87	0.56	2.67	0.35	10.29	0.69	1.13	0.21
K <sub>2</sub> O	0.42	0.03	0.07	0.03	b.d.		2.37	0.16
CaO	8.50	0.19	2.68	0.76	19.42	0.30	8.87	0.32
FeO	4.77	0.15	0.16	0.07	b.d.		0.20	0.10
MnO	1.88	0.07	b.d.		b.d.		0.31	0.07
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.67	0.38	b.d.		13.90	0.62	b.d.	
ZrO <sub>2</sub>	11.42	0.37	19.20	1.54	b.d.		b.d.	
HfO <sub>2</sub>	b.d.		0.32	0.13	b.d.		b.d.	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.16	0.13	b.d.		4.55	0.11	0.44	0.06
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.04	0.16	b.d.		10.44	0.25	0.88	0.14
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22	0.07	b.d.		b.d.		b.d.	
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.		b.d.		b.d.		b.d.	
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.		b.d.		1.10	0.17	b.d.	
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.		b.d.		3.92	0.39	b.d.	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.47	0.07	1.70	0.74	0.49	0.08	b.d.	
TiO <sub>2</sub>	0.15	0.03	b.d.		1.54	0.31	b.d.	
ThO <sub>2</sub>	b.d.		b.d.		b.d.		27.14	0.60
UO <sub>2</sub>	b.d.		b.d.		b.d.		2.25	0.21
F	b.d.		b.d.		8.32	1.06	b.d.	
Cl	1.60	0.05	b.d.		b.d.		b.d.	
Sum	100.04		–		102.52		–	
O=F	–		–		3.50		–	
O=Cl	0.36		–		–		–	
Total	99.68		90.07		99.02		94.50	
b.d.: below detection limit								

Less common than the above accessory minerals, monazite-(Ce) occurs as anhedral grains up to 200  $\mu\text{m}$  across. It contains very little Th (0.48–1.23 wt.% ThO<sub>2</sub>) and LREE contents up to ~70 wt.%  $\Sigma\text{LREE}_2\text{O}_3$  (from La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), whereas the HREE are not detectable (Table 8). Secondary REE fluorocarbonates commonly replace the monazite-(Ce).

Chevkinite-(Ce) occurs as a distinct late phase filling interstices in the granite. Textural relations indicate that chevkinite-(Ce) formed after zircon crystallization (Fig. 6f). Chemically, it is characterized by unusually high Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and FeO contents ranging from 7.00 to 8.80 wt.% and 14.34 to 14.67 wt.%, respectively. The LREE are present in concentrations similar to those reported in the literature, and range from 44.97 to 46.58 wt.%  $\Sigma\text{LREE}_2\text{O}_3$  (Table 8).

## 5.2. Texture and paragenesis of secondary REE- and HFSE-bearing minerals

All rare-metal-bearing minerals recognized as secondary are miaskitic and were found mostly in GR-II, where they form very small (10–50  $\mu\text{m}$ ) grains that almost invariably form complete pseudomorphs after a precursor phase(s). These pseudomorphs range from less than 1 mm to a few cm in size and commonly have a well-defined crystal habit. Based on the nature of the replacing minerals, three pseudomorph varieties can be distinguished.

Type-1 pseudomorphs have a characteristic tan color in hand samples, and generally occur in GR-II (Fig. 7a). Under the optical microscope, they appear as euhedral to subhedral grains filled with a dark mass composed of thin thread-like crystals. SEM BSE images show that these crystals are exclusively zircon, hosted in a quartz matrix (Fig. 7b) and characterized by very unusual dendritic and botryoidal textures that show a sub-micrometer-scale porous structure. Electron-microprobe analyses of dendritic zircon reveal the presence of Al, Fe and Ca (Table 4). These elements are probably trapped in pores because they are not compatible with the zircon structure (Geisler et al., 2007).

Type-2 pseudomorphs are the most common variety and occur mostly in GR-II, but are also locally present in GR-I. They range in shape from euhedral to anhedral, have variable sizes and, in addition to zircon and quartz, may contain several different rare-metal-bearing as well as non-rare-metal-bearing phases (Fig. 7c and d). Typical mineral associations include: zircon, unidentified Na-Ca zirconosilicate, fergusonite-(Y), REE fluorocarbonates [bastnäsite-(Ce), synchysite-(Ce) and parisite-(Ce)], monazite-(Ce), allanite-(Ce), cerite-(Ce), thorite, quartz, calcite, aegirine, albite, fluorite and hematite. In these pseudomorphs, zircon occurs as both amoeboid and subhedral grains. In some pseudomorphs, relics of the precursor mineral have been preserved, which in all cases were identified as eudialyte.

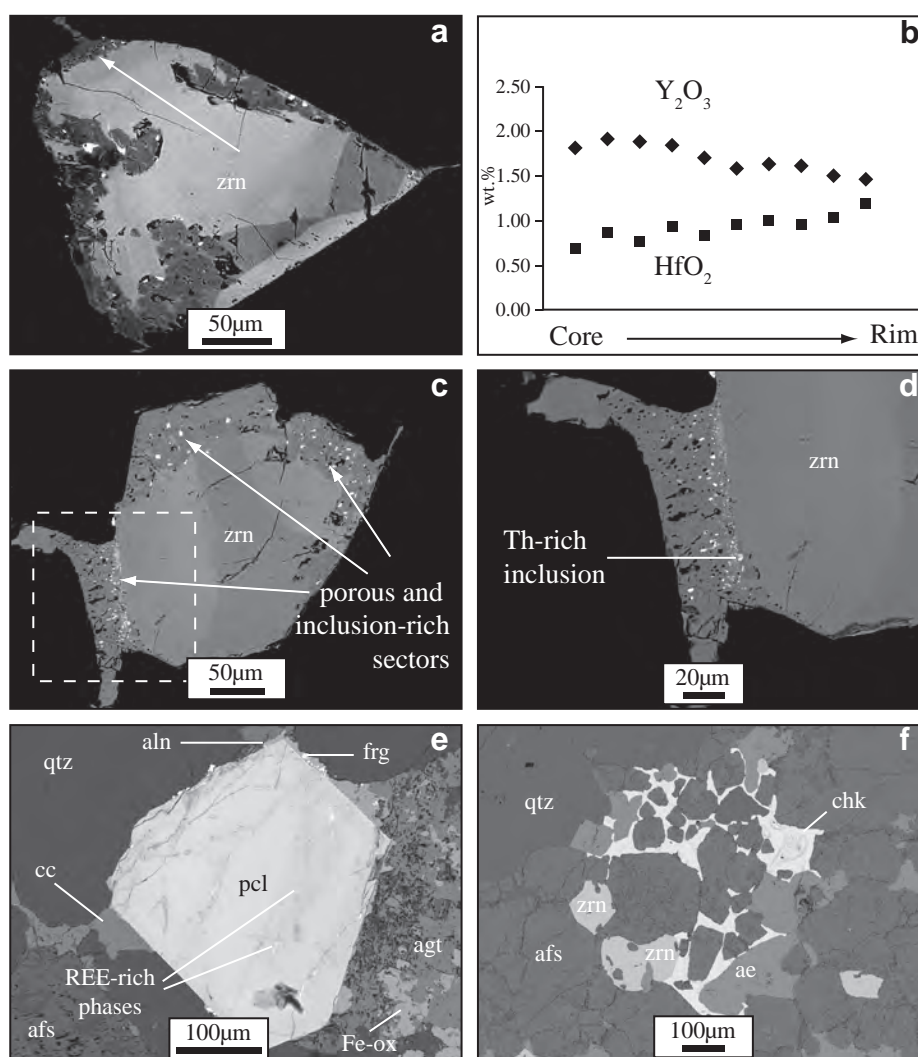
Type-3 pseudomorphs were only observed in GR-I that intrude a carbonate rock. Although type-3 pseudomorphs occur throughout the entire thickness of the dyke, they mostly develop along its marginal parts, i.e., in the endoskarn, but were never observed in the exoskarn. Unlike the previously described pseudomorph types, the precursor mineral is preserved in most cases, and could clearly be identified as a member of the aegirine-augite solid solution (Fig. 7e). The replacing minerals consist mostly of extremely fine-grained (~10–20  $\mu\text{m}$ ) aggregates of zircon and REE fluorocarbonates, plus subordinate proportions of fergusonite-(Y), allanite-(Ce), pyrochlore, monazite-(Ce), Nb-rich titanite and an unidentified zirconosilicate (Fig. 7f). These minerals are invariably accompanied by quartz, calcite, Fe–Mn carbonates, and, in some cases, also fluorite. In the exoskarn, very fine-grained REE fluorocarbonates are scattered throughout an aggregate of diopside, andradite, calcite and wollastonite.

## 6. Discussion

### 6.1. Magmatic rare-metal enrichment

The three types of peralkaline granite in the Ambohimirahavavy alkaline complex exhibit compositional features typical of





**Fig. 6.** SEM BSE images of rare-metal-bearing minerals of the miaskitic assemblage. (a) Zircon showing zonation in its light grey part from the core to the rim (white arrow). (b) Microprobe traverse through zoned zircon along the white arrow showing a negative correlation between Y and Hf. (c and d) Zoned zircon with distinct light grey, dark grey and porous areas. Pores can contain inclusions of Th- or Y-rich phases. (e) Euhedral pyrochlore overgrown by ferriallanite-(Ce) with inclusions of fergusonite-(Y) and calcite (cal). Minerals in fractures in pyrochlore are richer in REE than the rest of the crystal. Aegirine–augite (agt) is altered in Fe-oxides. (f) Chevkinite-(Ce) filling interstices between alkali feldspar (afs), aegirine (ae) and zircon. Abbreviations of rare minerals are listed in Table 2.

**Table 4**  
Representative average electron microprobe analyses of zircon.

n	zrn I (light grey)		zrn I (dark grey)		zrn I (with inclusions)		zrn II (with inclusions)		zrn amoeboid	
	8	$\sigma$	5	$\sigma$	4	$\sigma$	4	$\sigma$	6	$\sigma$
Wt.%										
SiO <sub>2</sub>	31.24	0.18	31.43	0.15	32.36	0.70	31.71	0.27	29.99	0.69
ZrO <sub>2</sub>	60.97	0.49	61.83	0.57	64.83	0.71	65.03	0.30	59.39	0.85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.		b.d.		b.d.		b.d.		0.92	0.06
FeO	b.d.		b.d.		b.d.		b.d.		0.52	0.10
CaO	b.d.		b.d.		b.d.		b.d.		1.30	0.04
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.76	0.16	2.11	0.11	b.d.		b.d.		b.d.	
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.		b.d.		b.d.		b.d.		b.d.	
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.		b.d.		b.d.		b.d.		b.d.	
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.		b.d.		b.d.		b.d.		b.d.	
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.		b.d.		b.d.		b.d.		b.d.	
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.		b.d.		b.d.		b.d.		b.d.	
HfO <sub>2</sub>	0.85	0.11	0.81	0.08	1.01	0.13	0.92	0.10	1.26	0.10
PbO	b.d.		b.d.		b.d.		b.d.		b.d.	
ThO <sub>2</sub>	1.53	0.27	0.52	0.13	b.d.		b.d.		b.d.	
UO <sub>2</sub>	0.72	0.16	0.50	0.12	0.33	0.15	0.45	0.15	0.32	0.14
Total	97.06		97.21		98.52		98.10		93.69	

b.d.: Below detection limit.



**Table 5**  
EDX analyses of Th- and Y-rich inclusions in altered zircon.

	Th-rich inclusions				Y-rich inclusions	
	1	2	3		1	2
Wt.%						
SiO <sub>2</sub>	16.7	13.8	15.4	SiO <sub>2</sub>	23.9	23.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	b.d.	0.3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	b.d.
CaO	1.5	1.7	1.5	CaO	5.3	2.5
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	1.0	b.d.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.8	2.5
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.4	3.8	5.5	MnO	0.6	0.7
ZrO <sub>2</sub>	13.1	b.d.	6.2	Na <sub>2</sub> O	0.9	b.d.
ThO <sub>2</sub>	56.9	67.5	60.1	ZrO <sub>2</sub>	13.3	4.7
UO <sub>2</sub>	8.1	9.6	9.7	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	b.d.	1.4	b.d.	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	4.6
F	1.3	1.2	1.1	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	1.0
Total	100.0	100.0	100.0	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.6
				Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4	0.5
				Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.1	2.5
				Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.5	5.6
				Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.6	5.0
				Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	3.1
				Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.1	39.4
				ThO <sub>2</sub>	1.3	1.0
				UO <sub>2</sub>	0.6	0.2
				F	1.8	2.2
				Total	100.0	100.0

b.d.: Below detection limit.

anorogenic granitoids, i.e., critical values of FeOt/(FeOt + MgO) close to unity, and a peralkalinity index consistently >1.00. Origin of A-type granitoids is complex and three major processes have been proposed in the literature to explain their formation as reviewed by [Dall'Agnol et al. \(2012\)](#): (i) partial melting of quartzofeldspathic crustal rocks, (ii) differentiation of tholeiitic or alkali basalt by extraction of plagioclase, or (iii) contamination of differentiated basaltic magmas by crustal rocks. [Martin \(2012\)](#) does not agree with point (i) and suggested that partial melting is not sufficient to explain the generation of A-type granitoids and invokes close-to-complete melting of metasomatized lower crust instead. In the Ambohimirahavavy complex, the strong negative Eu anomaly common to all three types of granite advocates for both the plagioclase fractionation path and the melting of metasomatized lower crust. In spite of a common origin and similar chemical characteristics,

these granites are characterized by different textures, mineralogical characteristics, as well as differences in the concentrations of REE and HFSE, suggesting different evolutionary path of their parental magmas in the ultimate stages of crystallization.

Peralkaline granites are known to have a high economic potential for rare metals ([Salvi and Williams-Jones, 2006](#)). In GR-III, i.e. the type most enriched in REE, Th, U, Nb, Ta and Y ([Fig. 3 and 4](#)), mineralization essentially consists of the apatitic magmatic phases eudialyte, nacareniobsite-(Ce) and turkestanite. The overall modal composition of this granite dominated by Na-bearing minerals such as aegirine, sodium amphibole, albite, eudialyte and nacareniobsite-(Ce), suggests that this rock crystallized from a highly per-sodic melt. This melt is also characterized by a high content of volatile components, primarily F and Cl, which are hosted in minerals such as eudialyte, F-rich amphibole, nacareniobsite-(Ce), fluorapatite and fluorite. For comparison, in GR-I, the granite type poorest in REE and HFSE, a miaskitic magmatic assemblage represents the bulk of the mineralization, and alkali feldspars and sodium amphiboles are dominant, reflecting a more aluminous and potassic composition than GR-III. Moreover, Cl is absent and F seems to be only present in secondary phases. The different volatile content of these two types of melt is also reflected in the subsolvus and hypersolvus nature of feldspars in the respective granites. From the above analysis, we suggest that the GR-I and GR-III granites were produced by different degree of fractionation from a common basaltic parental melt, GR-III being the most evolved member of the suite. The particularly high concentration of rare metals in GR-III was probably inherited directly from an extremely differentiated residual melt rich in Na, Cl and F (e.g. [Sørensen, 1997](#)).

A similar evolution has been proposed for rare-metal-rich granitic complexes such as the Amis, Khaldzan-Buregte and Khan Bogd intrusions, i.e., extreme differentiation of a mafic parental magma by fractional crystallization ([Kovalenko et al., 1995](#); [Kynicky et al., 2011](#); [Schmitt et al., 2002](#)).

Several experimental studies have demonstrated that the solubility of rare metals such as Zr is particularly high in volatiles-rich peralkaline melts ([Keppler, 1993](#); [Linnen and Keppler, 2002](#)), which inhibits the formation of zircon and facilitates accumulation of rare metals in the melt, leading to their enrichment in the most

**Table 6**  
Representative average electron microprobe analyses of pyrochlores.

n	pcl I (inner zone)		pcl I (outer zone)		pcl II (inner zone)		pcl II (outer zone)	
	6	σ	6	σ	3	σ	3	σ
Wt.%								
Na <sub>2</sub> O	3.56	0.09	4.04	0.20	4.23	0.08	4.31	0.14
CaO	11.62	0.17	12.58	0.90	10.84	0.31	12.29	0.07
SiO <sub>2</sub>	b.d.		b.d.		b.d.		b.d.	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.48	0.08	0.35	0.07	0.56	0.12	0.56	0.17
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.48	0.11	0.39	0.14	0.39	0.03	0.44	0.02
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.04	0.10	1.44	0.27	1.85	0.10	1.45	0.21
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.01	0.15	3.74	0.61	4.96	0.27	4.05	0.27
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.		b.d.		b.d.		b.d.	
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.04	0.14	1.62	0.30	1.93	0.27	1.48	0.08
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.		b.d.		b.d.		b.d.	
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.		b.d.		b.d.		b.d.	
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	59.96	0.46	60.63	0.78	59.74	1.44	61.60	0.88
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4.09	0.20	4.44	0.32	4.10	0.10	4.19	0.17
TiO <sub>2</sub>	2.63	0.09	2.66	0.20	2.58	0.08	3.03	0.05
PbO	b.d.		b.d.		b.d.		b.d.	
ThO <sub>2</sub>	0.38	0.16	0.42	0.15	0.20	0.14	0.61	0.09
UO <sub>2</sub>	3.45	0.15	2.81	0.51	3.61	0.24	2.09	0.16
F	2.99	0.39	3.73	0.36	3.67	0.16	4.15	0.20
Sum	100.12		99.74		99.87		101.22	
O=F	1.26		1.57		1.54		1.75	
Total	98.39		97.58		97.75		98.82	

b.d.: Below detection limit.

**Table 7**

EDX analyses of minerals in fractures and around pyrochlore.

	Phases in fracture of pyrochlore		Phases precipitated on pyrochlore edges		
	Ce-rich phase	Y-rich phase	Fergusonite-(Y)	Nb-rich ferriallanite-(Ce)	Ferriallanite-(Ce)
Wt.%					
CaO	2.3	3.5	0.5	12.5	12.1
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50.0	58.3	48.9	13.7	1.6
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.3	b.d.	1.0	1.1	b.d.
SiO <sub>2</sub>	b.d.	0.9	b.d.	24.4	29.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	b.d.	b.d.	8.2	11.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	b.d.	b.d.	18.8	20.3
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.7	0.4	0.1	4.2	5.6
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.0	3.6	1.8	11.3	12.9
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	b.d.	0.5	0.8	1.1
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.8	3.0	4.6	2.8	3.6
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	0.9	2.5	b.d.	b.d.
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	1.9	3.4	b.d.	b.d.
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	b.d.	0.9	b.d.	b.d.
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	3.1	4.2	b.d.	b.d.
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	b.d.	0.4	b.d.	b.d.
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	1.5	1.7	b.d.	b.d.
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	2.0	2.3	b.d.	b.d.
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	19.4	25.7	b.d.	b.d.
TiO <sub>2</sub>	0.8	0.3	0.3	1.2	0.8
UO <sub>2</sub>	0.2	0.4	1.1	0.9	b.d.
ThO <sub>2</sub>	b.d.	0.7	b.d.	b.d.	b.d.
F				b.d.	0.8
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

b.d.: Below detection limit.

evolved rocks. In addition, high volatile contents can drastically lower the viscosity of these melts (e.g., London, 2005), which is probably the cause of the unusual layered texture of GR-III, which contrasts with the texture of GR-I.

Many authors (Kogarko, 1974; Schonenberger and Markl, 2008) have shown that volatiles play a key role in the evolution of alkaline rocks, because their exsolution during magma ascent triggers a rapid decrease in the solubility of rare metals, which, as a consequence, precipitate to form a miaskitic assemblage. We suggest that GR-I and GR-III may represent products of evolution from similar magmas and involving similar processes, but that in the case of GR-I, a fluid phase exsolved, causing early rare-metal precipitation as a miaskitic mineral assemblage. In contrast, the melt parental with respect to GR-III did not exsolve a fluid phase, facilitating retention of these metals in the melt until very late in the magma evolution, when complex zirconosilicates crystallized from a volatile-rich melt.

However, the presence of eudialyte makes the Ambohimirahavavy granite unique, because this mineral is typical of undersaturated rocks, such as agpaitic nepheline syenites in the Lovozero and Ilímaussaq complexes (Kogarko, 1990; Sørensen, 1992) and is almost unknown in granites. Indeed, the GR-III granite described here is one of very few known occurrences of eudialyte-bearing peralkaline granite worldwide, after the Ascension Island in the South Atlantic and the Straumsvola complex in Antarctica (Harris et al., 1982; Harris and Rickard, 1987). Other occurrences have been also reported in quartz syenite from the Pajarito deposit in New Mexico (McLemore, 1990), from Ireland (Nockolds, 1950) and Tajikistan (Khomyakov et al., 2003). Likewise, nacareniobite-(Ce) and turkestanite are very rare and poorly documented rare-metal minerals (Vilalva and Vlach, 2010; Vilalva et al., 2013), and their presence together with eudialyte, to our knowledge, makes the agpaitic peralkaline granite of AAC the first documented occurrence of this assemblage, worldwide.

## 6.2. Subsolidus remobilization of REE and HFSE

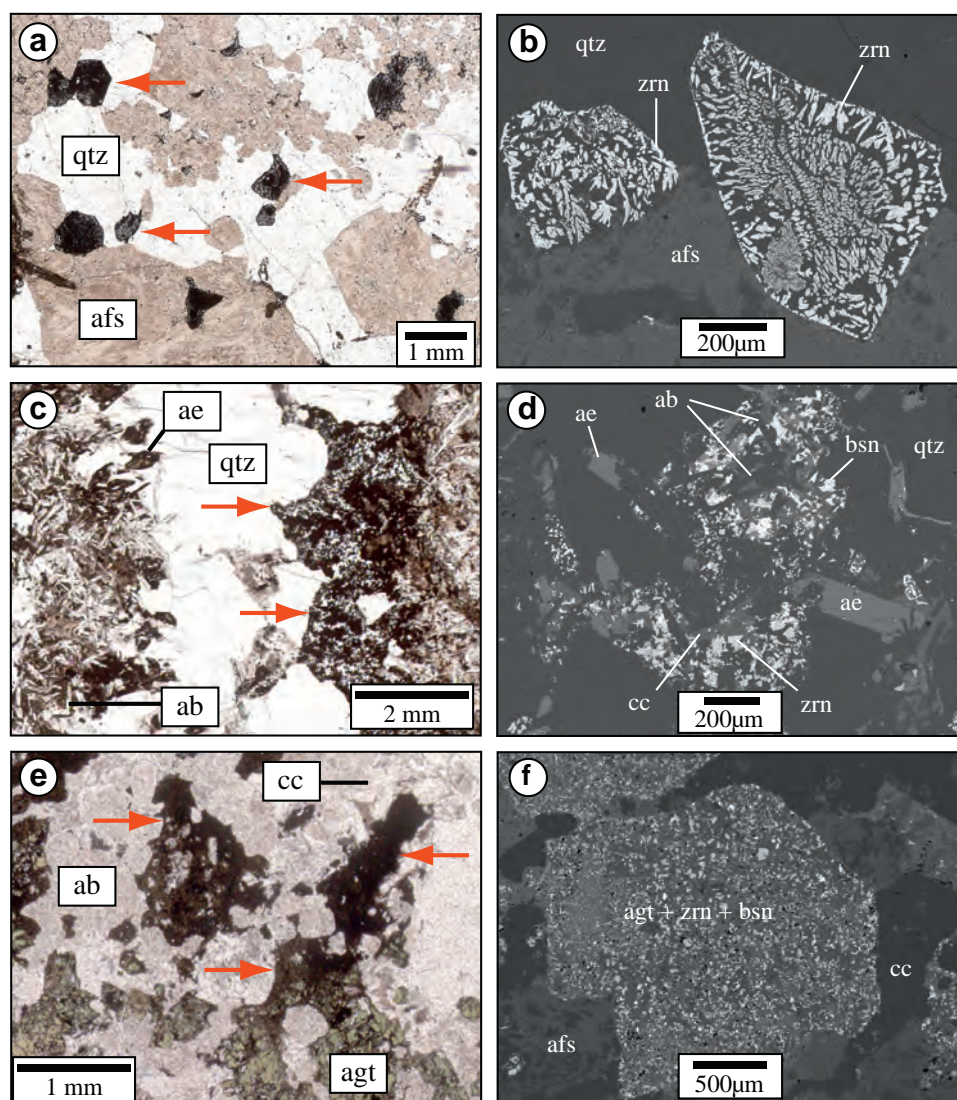
Both agpaitic and miaskitic peralkaline granites examined in this study exhibit evidence of subsolidus remobilization of the

**Table 8**

Representative average electron microprobe analyses of monazite-(Ce) and chevkinite-(Ce).

n	Monazite-(Ce)		Chevkinite-(Ce)	
	3	σ	4	σ
Wt.%				
SiO <sub>2</sub>	0.55	0.13	18.55	0.12
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29.83	0.13	b.d.	
CaO	b.d.		0.89	0.04
TiO <sub>2</sub>	b.d.		8.08	0.58
MnO	b.d.		b.d.	
FeO	b.d.		14.53	0.15
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.		0.14	0.08
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	b.d.		8.13	0.79
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.15	0.61	15.11	0.83
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.63	0.06	23.42	0.29
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.23	0.53	1.86	0.40
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.63	0.42	5.66	0.32
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.		b.d.	
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	b.d.		0.60	0.10
ThO <sub>2</sub>	0.91	0.39	0.69	0.19
ZrO <sub>2</sub>	b.d.		0.27	0.14
F	b.d.		b.d.	
Total	100.93		97.93	
Numbers of ions on the basis of 16 (O)    Numbers of ions on the basis of 22 (O)				
Si	0.09	0.02	4.10	0.03
P	3.92	0.01	–	–
Ca	–	–	0.21	0.01
Ti	–	–	1.34	0.09
Mn	–	–	–	–
Fe	–	–	2.98	0.04
Y	–	–	0.02	0.01
Nb	–	–	0.81	0.08
La	1.67	0.04	1.23	0.06
Ce	1.85	0.01	1.89	0.03
Pr	0.13	0.03	0.15	0.03
Nd	0.31	0.02	0.45	0.02
Sm	–	–	–	–
Ta	–	–	0.04	0.01
Th	0.03	0.01	0.03	0.01
Zr	–	–	0.03	0.02
Total	7.99		13.29	

b.d.: Below detection.



**Fig. 7.** Photomicrographs of thin sections and SEM BSE images showing the three types of pseudomorphs. Red arrows point to the pseudomorphs. (a and b) Type-1 dark pseudomorphs disseminated in quartz (qtz) and alkali feldspars (afs). The SEM BSE image reveals the dendritic texture of zircon. (c and d) Type-2 pseudomorphs with quartz, aegirine and albite (ab). The SEM BSE image shows small grains of bastnäsite-(Ce) and zircon. (e and f) Type-3 pseudomorphs after aegirine-augite (agt) in the skarn. The replacing minerals are mostly bastnäsite-(Ce) and zircon. Abbreviations of rare minerals are listed in Table 2.

REE and HFSE. In the miaskitic assemblage (GR-I), such evidence includes textures exhibited by zircon, which is the principal host for HFSE in this granite. Th and Y are leached from primary zircon and are deposited as Y- and Th-rich inclusions in pores within secondary zircon that is otherwise depleted in Y and Th (Fig. 6c and d). Further evidence is shown by magmatic pyrochlore, which is enriched in Y and REE along fractures, indicating reaction of the pyrochlore with a fluid that circulated through the fractures and deposited these elements. The REE were also deposited as ferriallanite-(Ce) and fergusonite-(Y) in overgrowths around the pyrochlore (Fig. 6e). In the agpaite assemblage (GR-III), traces of alteration are restricted to some grains of eudialyte that are partly replaced by the unidentified hydrated Na-Ca-zirconosilicate, depleted in REE and Nb with respect to the host mineral (Fig. 5c). In GR-II, effects of remobilization are omnipresent in the form of pseudomorphs of rare-metal minerals after an early-formed precursor mineral. In type-1 pseudomorphs, the amoeboid textures of zircon (Fig. 7b) as well as its unusual composition (i.e., enrichment in Fe, Ca and Al) is a direct evidence of the hydrothermal nature of the latter (Geisler et al., 2007). Conversely, type-2 pseudomorphs

are characterized by a large diversity of minerals, including REE- and HFSE-bearing (Fig. 7d), which in itself is diagnostic of hydrothermal origin rather than magmatic re-equilibration, which would tend to produce a smaller number of phases. Because of this difference in texture and mineralogy, it is possible that type-1 and type-2 pseudomorphs result from the alteration of different precursor minerals. However, the only relic mineral that we could unequivocally identify as precursor is eudialyte in type-2 pseudomorphs. Similar replacement textures have been described in peralkaline nepheline syenite from the Ilímaussaq complex (Karup-Møller et al., 2010) and in the Thor Lake rare metal deposit (Sheard et al., 2012), and in both cases, it was suggested that the precursor mineral was eudialyte. These authors interpreted these pseudomorphs to result from post-magmatic hydrothermal processes involving orthomagmatic or externally derived fluids.

Recent experimental studies provide some insight into the processes of alteration, for at least some REE and HFSE minerals, as well as the nature of the fluid transporting these elements. Geisler et al. (2007) pointed out that, in the presence of a fluid phase, zircon re-equilibrates by diffusion-reaction or by coupled



dissolution–reprecipitation processes. The resultant secondary zircon is characterized by nano- and micro-scale porosity, where elements or minerals are trapped or precipitate, reminiscent of the textures observed in the zircon pseudomorphs in our rocks. The same processes have also been proposed to explain the formation of Th-rich inclusions in peralkaline A-type granites of southeastern China (Xie et al., 2005). Several researchers have addressed the issue of Zr transport in fluids (Aja et al., 1995; Migdisov and Williams-Jones, 2009; Migdisov et al., 2011), and shown the importance of F. In addition, Ayers et al. (2012) indicated that zircon is effectively dissolved and Zr will be mobilized in alkaline fluids, and that this process is enhanced by the presence of aqueous silica, with which Zr forms complexes. Thorium, another element known to have very low solubility in hydrothermal fluids, has been also shown to be efficiently mobilized in the presence of fluorine (Keppler and Wyllie, 1990). On the other hand, the rare earth elements, in particular the light ones, have been shown to also have a strong affinity with chloride ions (Williams-Jones et al., 2012).

From the above discussion, it seems likely that an alkaline hydrothermal fluid altered primary rare-metal minerals, notably zircon and eudialyte. The invariable presence of F in the different types of peralkaline granite of the AAC, either as fluorite or as a major component of some primary minerals [nacareniobsite-(Ce), fluorapatite] and secondary minerals (REE fluorocarbonates), indicates the abundance of this element, implying that the HFSE and REE were probably transported as fluoride complexes. Nevertheless, it cannot be excluded that at least part of the REE were mobilized as chloride complexes. Also, the silica saturation of the fluid, which is proven by the fact that quartz is a ubiquitous phase in the different types of pseudomorphs, has probably made this transport more effective. The most likely candidate for such an alkali-, silica-, Cl- and F-rich fluid would be a saline orthomagmatic fluid exsolved from the crystallizing peralkaline granitic melt.

Another peculiarity of the Ambohimirahavavy intrusive body is the presence of skarn horizons, where the granitic dykes intersect calcareous units. Here, secondary minerals form pseudomorphs (type 3) after aegirine–augite (Fig. 7e and f). Although these skarns are a local, restricted occurrence, they contain some of the highest-grade mineralization in the complex (Fig. 3). This is probably due to the fact that, when the REE- and HFSE-rich fluid circulating in the rocks encountered the calcium-rich wall-rock, the sparingly soluble mineral fluorite readily precipitated causing a drastic decrease of ligand concentration and subsequent precipitation of rare metals, essentially as REE fluorocarbonates and zircon, within a narrow contact zone in the skarn.

## 7. Conclusions

Rare-metal-rich peralkaline granitic dykes were emplaced in the outermost part of the Ambohimirahavavy alkaline complex, in the Ampasindava Peninsula. These strongly anorogenic granites exhibit variable textures, from coarse-grained to pegmatitic. They were probably produced by different degree of fractionation from a common basaltic parental melt. The miaskitic magmatic assemblage originates from an evolved melt that exsolved a fluid phase causing early REE and HFSE precipitation as zircon, pyrochlore, monazite-(Ce) and chevkinite-(Ce). Conversely, the apatitic eudialyte-bearing granitic melt did not exsolve a fluid phase until very late in its evolution, producing an extremely differentiated Na-, F- and Cl-rich melt, enriched in rare metals.

In most of the examined granites, the primary minerals are partially to completely replaced by interaction with hydrothermal fluids rich in alkalis, silica and fluorine, which most likely exsolved from the crystallizing granites. The REE and HFSE were mostly

transported as fluoride complexes and then precipitated as secondary F-rich minerals.

The Ambohimirahavavy granite represents one of very few known occurrences of eudialyte in granite, and, to our knowledge, the first occurrence where the nacareniobsite-(Ce), turkestanite and eudialyte occur in association with one another.

## Acknowledgments

Financial support for this work was granted by a CESSUR grant from the French Institut National des Sciences de l'Univers (INSU) and from Tantalus Rare Earths AG, who are also acknowledged for their logistical support in the field. Comments by R.F. Martin, A.R. Chakhmouradian and B. Moine greatly improved the manuscript and are much appreciated.

## References

- Aja, S.U., Wood, S.A., Williams-Jones, A.E., 1995. The aqueous geochemistry of Zr and the solubility of some Zr-bearing minerals. *Appl. Geochem.* 10, 603–620.
- Atencio, D., Andrade, M.B., Christy, A.G., Giere, R., Kartashov, P.M., 2010. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. *Can. Mineral.* 48, 673–698.
- Ayers, J.C., Zhang, L., Luo, Y., Peters, T.J., 2012. Zircon solubility in alkaline aqueous fluids at upper crustal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 96, 18–28.
- Bésairie, H., 1936. Recherches géologiques à Madagascar, première suite; la géologie du nord-ouest. Tananarive, Madagascar.
- BGS-USGS-GLW, 2008. République de Madagascar ministère de l'énergie et des mines (MEM/SG/DG/UCP/PGRM). British Geological Survey Research Report, p. 1049.
- Buchwaldt, R., 2006. Geology of the Neoproterozoic and Cenozoic Rocks of North Madagascar. Washington, St. Louis, Missouri, USA, p. 397.
- Chakhmouradian, A.R., Mitchell, R.H., 1999. Primary, apatitic and deuteric stages in the evolution of accessory Sr, REE, Ba and Nb-mineralization in nepheline-syenite pegmatites at Pegmatite Peak, Bearpaw Mts, Montana. *Mineral. Petrol.* 67, 85–110.
- Dall'Agnol, R., Frost, C.D., Rämö, O.T., 2012. IGCP Project 510 “A-type Granites and Related Rocks through Time”: project vita, results, and contribution to granite research. *Lithos* 151, 1–16.
- Donnot, M., 1963. Les complexes intrusifs alcalins de la province pétrographique d'Ampasindava et leurs minéralisations. BRGM, Madagascar, p. 146.
- Ganzev, A.A., Grechishchev, O.K., 2003. A new genetic type of rare-metal alkali granites of Madagascar. *Geol. Geofiz.* 44, 539–553.
- Ganzev, A.A., Raobadia, J.C., Panfilov, R.V., 1989. Résultats des travaux de recherches réalisés en 1989 dans la province d'Ampasindava. OMNIS, Antananarivo.
- Geisler, T., Schaltegger, U., Tomaschek, F., 2007. Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts. *Elements* 3, 43–50.
- Harris, C., Cressey, G., Bell, J.D., Atkins, F.B., Beswetherick, S., 1982. An occurrence of rare-earth-rich eudialyte from Ascension Island, south-atlantic. *Mineral. Mag.* 46, 421–425.
- Harris, C., Rickard, R.S., 1987. Rare-earth-rich eudialyte and dalyite from a peralkaline granite dyke at Straumsvola, Dronning Maud Land, Antarctica. *Can. Mineral.* 25, 755–762.
- Karup-Møller, S., Rose-Hansen, J., Sørensen, H., 2010. Eudialyte decomposition minerals with new hitherto undescribed phases from the Ilímaussaq complex, South Greenland. *Bull. Geol. Soc. Den.* 58, 75–88.
- Kempe, U., Gotze, J., Dandar, S., Habermann, D., 1999. Magmatic and metasomatic processes during formation of the Nb–Zr–REE deposits Khaldzan Buregte and Tsakhir (Mongolian Altai): indications from a combined CL-SEM study. *Mineral. Mag.* 63, 165–177.
- Keppler, H., 1993. Influence of fluorine on the enrichment of high-field-strength trace-elements in granitic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* 114, 479–488.
- Keppler, H., Wyllie, P.J., 1990. Role of fluids in transport and fractionation of uranium and thorium in magmatic processes. *Nature* 348, 531–533.
- Khomyakov, A.P., Dusmatov, V.D., Ferraris, G., Gula, A., Ivaldi, G., Nechelyustov, G.N., 2003. Zirsilite-(Ce)  $(\text{Na},\square)_{12}(\text{Ce},\text{Na})_3\text{Ca}_6\text{Mn}_3\text{Zr}_3\text{Nb}(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})(\text{OH})_3(\text{CO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  and carbolcentbrooksite  $(\text{Na},\square)_{12}(\text{Na},\text{Ce})_3\text{Ca}_6\text{Mn}_3\text{Zr}_3\text{Nb}(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})(\text{OH})_3(\text{CO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$  – two new eudialyte group minerals from Dara-i-Pioz alkaline massif, Tajikistan. *Zapiski Vseross. Mineral. Obshch.* 132, 40–51.
- Kogarko, L.N., 1974. Role of volatiles. In: Sørensen, H. (Ed.), *The Alkaline Rocks*. John Wiley, pp. 474–487.
- Kogarko, L.N., 1990. Ore-forming potential of alkaline magmas. *Lithos* 26, 167–175.
- Kovalenko, V.I., Tsaryeva, G.M., Goreglyad, A.V., Yarmolyuk, V.V., Troitsky, V.A., Hervig, R.L., Farmer, G.L., 1995. The peralkaline granite-related Khaldzan-Buregte rare-metal (Zr, Nb, REE) deposit, western Mongolia. *Econ. Geol.* 90, 530–547.
- Kovalenko, V.I., Yarmolyuk, V.V., Kozlovsky, A.M., Kovach, V.P., Sal'nikova, E.B., Kotov, A.B., Vladyskin, N.V., 2007. Two types of magma sources of rare-metal alkali granites. *Geol. Ore Depos.* 49, 442–466.
- Kynicky, J., Chakhmouradian, A.R., Xu, C., Krmicek, L., Galiova, M., 2011. Distribution and evolution of zirconium mineralization in peralkaline granites and

- associated pegmatites of the Khan Bogd complex, southern Mongolia. *Can. Mineral.* 49, 947–965.
- Lacroix, A., 1915. Sur un type nouveau de roche granitique alcaline, renfermant une eucolite. *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.*, 253–258.
- Lacroix, A., 1922a. *Minéralogie de Madagascar*, Tome I, Géologie minéralogie descriptive. Paris, Augustin Challamel, librairie maritime et coloniale ed.
- Lacroix, A., 1922b. *Minéralogie de Madagascar*, Tome II, Minéralogie appliquée lithologie. Paris, Augustin Challamel, librairie maritime et coloniale ed.
- Lacroix, A., 1923. *Minéralogie de Madagascar*. Tome III, lithologie, appendice, index géographique. Paris, société d'éditions géographiques, maritimes et coloniales, ancienne maison Challamel ed.
- Le Maitre, R.W., Streckeisen, A., Zanettin, B., Le Bas, M.J., Bonin, B., Bateman, P., Bellieni, G., Dudek, A., Efremova, S., Keller, J., Lameyre, J., Sabine, P.A., Schmid, R., Sørensen, H., Woolley, A.R., 2002. In: Le Maitre, R.W. (Ed.), *Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms*. Cambridge University Press.
- Linnen, R.L., Keppler, H., 2002. Melt composition control of Zr/Hf fractionation in magmatic processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 3293–3301.
- London, D., 2005. Granitic pegmatites: an assessment of current concepts and directions for the future. *Lithos* 80, 281–303.
- Marks, M.A.W., Hettmann, K., Schilling, J., Frost, B.R., Markl, G., 2011. The mineralogical diversity of alkaline igneous rocks: critical factors for the transition from miaskitic to agpaitic phase assemblages. *J. Petrol.* 52, 439–455.
- Martin, R.F., 2012. The petrogenesis of anorogenic felsic magmas and AMCG suites: insights on element mobility and mutual cryptic contamination from polythermal experiments. *Lithos* 151, 35–45.
- McLemore, T., 1990. Background and perspectives on the Pajarito mountain yttrium–zirconium deposit, Mescalero Apache Indian Reservation, Otero County, New Mexico. *N. M. Geol.* 12, 22.
- Migdisov, A.A., Williams-Jones, A.E., 2009. The stability of Zr in F-bearing hydrothermal solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, A879.
- Migdisov, A.A., Williams-Jones, A.E., van Hinsberg, V., Salvi, S., 2011. An experimental study of the solubility of baddeleyite (ZrO<sub>2</sub>) in fluoride-bearing solutions at elevated temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 7426–7434.
- Mitchell, R.H., Liferovich, R.P., 2006. Subsolvus deuteric/hydrothermal alteration of eudialyte in lujavrite from the Pilansberg alkaline complex, South Africa. *Lithos* 91, 352–372.
- Nockolds, S.R., 1950. On the occurrence of neptunite and eudialyte in quartz-bearing syenites from Barnavave, Carlingford, Ireland. *Mineral. Mag.* 29, 27–33.
- Rakotondraivo, S., Rakotondrazafy, R., Bezat, D., Salvi, S., Rasolomanana, E., 2009. Pétrologie du complexe alcalin cénozoïque d'Ambohimirahavavy, presque d'Ampasindava, nord-ouest de Madagascar. *Mada-Géo* 13, 2–19.
- Salvi, S., Williams-Jones, A.E., 1990. The role of hydrothermal processes in the granite-hosted Zr, Y, REE deposit at strange lake, Quebec Labrador – evidence from fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 2403–2418.
- Salvi, S., Williams-Jones, A.E., 1996. The role of hydrothermal processes in concentrating high-field-strength elements in the Strange Lake peralkaline complex, northeastern Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1917–1932.
- Salvi, S., Williams-Jones, A.E., 2006. Alteration, HFSE mineralization and hydrocarbon formation in peralkaline igneous systems: Insights from the Strange Lake Pluton, Canada. *Lithos* 91, 19–34.
- Schilling, J., Wu, F.Y., McCammon, C., Wenzel, T., Marks, M.A.W., Pfaff, K., Jacob, D.E., Markl, G., 2011. The compositional variability of eudialyte-group minerals. *Mineral. Mag.* 75, 87–115.
- Schmitt, A.K., Trumbull, R.B., Dulski, P., Emmermann, R., 2002. Zr–Nb–REE mineralization in peralkaline granites from the Amis Complex, Brandberg (Namibia): evidence for magmatic pre-enrichment from melt inclusions. *Econ. Geol.* 97, 399–413.
- Schonenberger, J., Markl, G., 2008. The magmatic and fluid evolution of the motzfeldt intrusion in South Greenland: insights into the formation of agpaitic and miaskitic rocks. *J. Petrol.* 49, 1549–1577.
- Sheard, E.R., Williams-Jones, A.E., Heiligmann, M., Pederson, C., Trueman, D.L., 2012. Controls on the concentration of zirconium, niobium, and the rare earth-elements in the Thor Lake Rare Metal Deposit, Northwest Territories, Canada. *Econ. Geol.* 107, 81–104.
- Sørensen, H., 1992. Agpaitic nepheline syenites – a potential source of rare elements. *Appl. Geochem.* 7, 417–427.
- Sørensen, H., 1997. The agpaitic rocks – an overview. *Mineral. Mag.* 61, 485–498.
- Sørensen, H., Bohse, H., Bailey, J.C., 2006. The origin and mode of emplacement of lujavrites in the Ilímaussaq alkaline complex, South Greenland. *Lithos* 91, 286–300.
- Vilalva, F.C.J., Vlach, S.R.F., 2010. Major- and trace-element composition of REE-rich turkestanite from peralkaline granites of the Morro Redondo Complex, Graciosa Province, south Brazil. *Mineral. Mag.* 74, 645–658.
- Vilalva, F.C.J., Vlach, S.R.F., Simonetti, A., 2013. Nacaraniobite-(Ce) and britholite-(Ce) in peralkaline granites from the Morro Redondo complex, Graciosa province, southern Brazil: occurrence and compositional data. *Can. Mineral.* 51, 313–332.
- Williams-Jones, A.E., Migdisov, A.A., Samson, I.M., 2012. Hydrothermal mobilisation of the rare-earth elements – a tale of “Ceria” and “Yttria”. *Elements* 8, 355–360.
- Xie, L., Wang, R.C., Chen, X.M., Qiu, J.S., Wang, D.Z., 2005. Th-rich zircon from peralkaline A-type granite: mineralogical features and petrological implications. *Chin. Sci. Bull.* 50, 809–817.



## **8. Les minéralisations en TR et HFSE de type skarn**

### **Soumis au journal Economic Geology : The origin of skarn-hosted rare-metal mineralization in the Ambohimirahavavy alkaline complex, Madagascar.**

Le complexe annulaire alcalin cénozoïque d'Ambohimirahavavy à Madagascar est formé par un assemblage de plusieurs intrusions circulaires syénitiques à granitiques ( $24,2 \pm 0,6$  Ma) parmi lesquelles, l'intrusion d'Ampasibitika, est caractérisée par la présence sur ses flancs externes d'un réseau de filons granitiques hyperalcalins mise en place dans des calcaires et des mudstones du groupe de l'Isalo. À partir de ces filons, un réseau de filonnets et de veinules se propagent entre les joints des bancs de calcaire ou recoupent les bancs. Au contact des filons et des filonnets avec l'encaissant calcaire, une zone de réaction enrichie en métaux rares, dominée par des minéraux silicatés calciques tels que le diopside et l'andradite-grossulaire, forme un exemple unique de skarn associé à un magmatisme hyperalcalin.

La majorité de la minéralisation (TR, Zr, Nb, Th, Sn et Ti) constitue des phases secondaires dans les filonnets et dans le skarn. Dans les filonnets et dans l'endoskarn, les principales phases riches en HFSE sont le zircon, la bastnaésite-(Ce), des phases calciques à TR et des phases calciques à HFSE. Tous ces minéraux se retrouvent principalement dans des pseudomorphoses plus ou moins complètes d'augite ægyrinique. Dans l'exoskarn, les principales phases porteuses de HFSE sont la bastnaésite-(Ce), le zircon, le pyrochlore, une titanite à Nb et un zirconosilicate de Ca-F, le tout finement disséminé dans une matrice à calcite, diopside, andradite, phlogopite, quartz, fluorite et fluorapatite. Les zircons secondaires sont caractérisés par des teneurs faibles en Zr et la présence de TR, Ca, Al et Fe.

Trois types d'inclusions fluides primaires ont été observées dans les filonnets et le skarn, dans des minéraux de quartz, de calcite et de diopside : (1) des inclusions aqueuses (L-V) (20-40 % vol. de vapeur) présentes dans les trois minéraux et qui homogénéisent en liquide ; (2) des inclusions vapeur (V) (>90 % vol. de vapeur) présentes dans le diopside et le quartz et qui homogénéisent en vapeur ; et (3) des inclusions à cube de halite (L-V-H), présentes dans le diopside et le quartz et qui homogénéisent soit par disparition de la bulle de vapeur soit par la dissolution du cube de halite. Les inclusions L-V ont des salinités intermédiaires et homogénéisent entre 200 et 370 °C en fonction du minéral hôte. Les inclusions L-V-H contiennent essentiellement du NaCl (35 à 45 % pds. éq. NaCl)

et homogénéisent selon trois modes à savoir, par disparition de la bulle (mode A), par dissolution du cube de halite (mode B), ou par disparition simultanée de la bulle et du cube de halite (mode C) à des températures comprises entre 260 et 380 °C.

Nous proposons un modèle dans lequel les métaux rares sont transportés par un fluide orthomagmatique exsolvé entre 400 et 450 °C à environ 20 MPa. Dans ces conditions, le fluide orthomagmatique était située dans un domaine à deux phases et dominé par la vapeur. Le contenu en métaux rares a été libéré par l'interaction du fluide orthomagmatique à  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  et HFSE avec un fluide météorique et l'encaissant calcaire. Cette interaction a tamponné le fluide orthomagmatique à des pH plus élevés et des températures plus basses induisant la déstabilisation des complexes chlorés de TR et la précipitation de minéraux de fluorocarbonates de TR dans l'encaissant calcaire ; le Zr et le Nb, probablement transportés sous forme de complexes hydrolés et fluorés, ont précipité sous forme de zircon et de pyrochlore suite à la précipitation de fluorite et la chute de l'activité du fluorure.

# The origin of skarn-hosted rare-metal mineralization in the Ambohimirahavavy alkaline complex, Madagascar.

Guillaume Estrade<sup>a,\*</sup>      Stefano Salvi<sup>a</sup>      Didier Béziat<sup>a</sup>  
Williams-Jones Anthony<sup>b</sup>

Submitted to the journal of Economic Geology

<sup>a</sup>University of Toulouse, GET, CNRS, IRD, OMP, 14 Av. Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France

<sup>b</sup>Department of Earth and Planetary Sciences, McGill University, 3450 University Street, Montreal, QC, Canada, H3A 0E8

## Abstract

The Cenozoic Ambohimirahavavy alkaline complex in Madagascar consists of several circular syenitic to granitic intrusions ( $24.2 \pm 0.6$  Ma) among which, the largest Ampasibitika intrusion, is characterized by the presence in its outer flanks of late peralkaline granitic dykes intruding mudstone and limestone of the Isalo Group. A network of dikelets and veinlets propagates from these dykes, intruding along bedding or obliquely to bedding. At the contact between the dykes and dikelets and a calcareous host-rock, a reaction zone enriched in rare metals, dominated by calc-silicate minerals such diopside and andradite-grossular, forms a rare example of skarn related to peralkaline igneous activity. Much of the rare-metal mineralization (REE, Zr, Nb, Th, Sn and Ti) occurs as secondary phases in the dikelets and in the skarn. In the dikelets and endoskarn, HFSE-rich phases consist mainly of zircon, bastnäsite-(Ce), Ca-REE- and Ca-HFSE-rich phases in pseudomorphs after aegirine-augite. In the exoskarn, the main HFSE-rich phases are bastnäsite-(Ce), zircon, pyrochlore, Nb-rich titanite and an unidentified F-rich Ca-zirconosilicate finely disseminated in a matrix composed of calcite, diopside, andradite, phlogopite, quartz, fluorite and fluorapatite. The composition of secondary zircon is characterized by a low Zr content and the presence of REE, Ca, Al and Fe. Three types of primary fluid inclusions were observed in dikelets and skarn in quartz, calcite and diopside: (1) liquid-rich

inclusions (L-V) (20 to 40 vol.% vapor) occur in all three minerals and homogenize to liquid; (2) vapor-rich inclusions (V) (>90 vol.% vapor), occur in diopside and quartz, and homogenize to vapor ; and (3) halite-bearing L-V inclusions (L-V-H), occur in diopside and quartz, and homogenize either by disappearance of the vapor bubble or by halite dissolution. The L-V inclusions have low to intermediate salinity and homogenization temperatures ranging from 200 to 370 °C, varying according to the host mineral. The V inclusions have low salinity and higher homogenization temperatures (350 to 395 °C). The L-V-H inclusions mainly contain NaCl (35 to 45 wt.% NaCl equiv.) and homogenize by three modes namely, bubble disappearance (mode A), halite dissolution (mode B), and simultaneous bubble and halite disappearance (mode C) at homogenization temperatures ranging from 260 to 380 °C. We propose a model in which rare-metals were transported by an orthomagmatic fluid exsolved at 400 to 450 °C and about 20 MPa. At these conditions, the orthomagmatic fluid was in the two-phase region and vapor-dominated. The rare-metal have been released through the interaction of a  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  and HFSE-rich orthomagmatic fluid with a meteoric fluid and the calcareous host rock. This interaction buffered the orthomagmatic fluid to high pH and low temperature resulting in the destabilization of REE-chloride complexes and deposition of fluorocarbonate minerals in the calcareous unit; Zr and Nb, which were likely transported as hydroxyl-fluoride complexes, precipitated as zircon and pyrochlore due to deposition of fluorite and a consequent decrease in fluoride activity.

Keywords: Skarn, peralkaline granite, REE mineralization, metasomatism, fluid inclusions

## 1 Introduction

A conspicuous feature of peralkaline igneous rocks is their elevated content of high-field strength elements (e.g., Zr, Nb, Ta, and Hf) and rare-earth elements (REE). Owing to a recent increase in the demand for these metals, they are therefore the focus of exploration by mining companies, particularly in the western hemisphere. Studies of rare-metal deposits associated with peralkaline igneous rocks have shown that the mineralization results from igneous or hydrothermal processes, although in most cases both processes played a role in mineralization (Gysi and A. E. Williams-Jones, 2013; Kempe et al., 1999; Kovalenko et al., 1995; Kynicky et al., 2011; Salvi and A. E. Williams-Jones, 2006; Schmitt et al., 2002; Sheard et al., 2012). Thus, a topic of some debate is the relative importance of these two processes.

Skarns offer an important opportunity to evaluate the hydrothermal process without having to separate it from the effects of precursor igneous concentration. There are very few examples, however, of skarns related to peralkaline igneous activity, and most of them are generally deformed and metamorphosed, which makes interpretation of the genesis of the REE mineralization difficult. Such is the case for the Mary Kathleen U-REE skarn (Australia), which is believed to have been the result of interaction between regional metamorphic/hydrothermal fluids and preexisting calcic skarns (Oliver et al.,

1999). Another example is the Kipawa Y-Zr-REE deposit (Canada), which is interpreted to have formed at the contact between peralkaline granite and marble during upper amphibolite facies metamorphism associated with the Grenville Orogeny (Birkett and Sinclair, 1998; Currie and Breemen, 1996).

The Ambohimirahavavy alkaline complex, located in the northwest of Madagascar, has been the subject of a recent publication on rare-metal mineralization associated mainly with late peralkaline granitic dykes (Estrade, Salvi, et al., 2014). In the present study, we describe a HFSE-rich skarn that formed at the contact between these dykes and limestone. On the basis of mineralogical, geochemical and fluid inclusion data, we propose a model in which HFSE mineralization formed through the interaction of a  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  and HFSE-rich orthomagmatic fluid with the calcareous host rock. This interaction buffered the orthomagmatic fluid to high pH resulting in the destabilization of REE-chloride complexes and deposition of fluorocarbonate minerals in the calcareous unit; Zr and Nb, which were likely transported as hydroxyl-fluoride complexes, precipitated as zircon and pyrochlore due to deposition of fluorite and a consequent decrease in fluoride activity.

## 2 Geological setting

### 2.1 Regional geology

The Ambohimirahavavy alkaline complex ( $24.2 \pm 0.6$  Ma; Estrade, Béziat, et al., 2014) is located in the Ampasindava peninsula, 40 km south of Nosy Be Island, in northwestern Madagascar (Figs. 1a-b), and is part of a NW-SE trending suite of Cenozoic alkaline complexes extending from the Ampasindava peninsula to Antongil Bay (Fig. 1a). The rocks hosting the complex are marl, siltstone and limestone of the Mesozoic Isalo Group (Fig. 1c), (Papini and Benvenuti, 2008). Northwest-southeast trending alkali basalt and lamprophyre dyke swarms are common in the peninsula, suggesting that the magmatism was controlled by reactivation of old lithospheric fractures in a failed rift (Estrade, Béziat, et al., 2014).

### 2.2 Local geology

Several circular syenitic to granitic intrusions comprise the Ambohimirahavavy complex, one of the larger of which, the 7 km wide Ampasibitika intrusion, dominates the southeastern part of the complex (Fig. 1c). The Ampasibitika intrusion is typical of many alkaline ring dyke systems, and consists of a circular (in plan) intrusion of silica-undersaturated and -saturated alkaline to peralkaline rocks, i.e., alkali feldspar syenite, quartz alkali feldspar syenite, and nepheline syenite, and minor proportions of volcanic equivalents, i.e., phonolite, trachyte and pitchstone (Fig. 1c). The ring dyke forms the boundaries of a caldera filled with volcanic breccia containing fragments of syenite, trachyte and sedimentary rocks. Two obsidian (pitchstone) domes are present in the center of the caldera.

The Ampasibitika intrusion has recently been the target of exploration by Tantalus



Rare Earths AG, which completed an extensive drilling program designed to evaluate a potentially economic rare metal (mainly REE) resource. Diamond drill holes and geophysical exploration revealed the presence of a segmented rim of peralkaline granitic dykes in the outer flank of the Ampasibitika syenitic ring dyke that were injected into sediments of the Isalo Group (Fig. 1c). On the northern flank, near Ampasibitika village, these dykes form a complex anastomosing network, indicating that they probably intruded preexisting fractures. They vary from fine-grained to pegmatitic and are characterized by high contents of HFSE, particularly the REE. Although U-Pb dating of zircon yielded similar ages for the nepheline syenite and the dykes ( $24.2 \pm 0.6$  Ma and  $23.5 \pm 6.8$  Ma, respectively; Estrade, Béziat, et al., 2014) field observations indicate that the latter represent the last magmatic episode in the area.

Locally, the peralkaline granitic dykes intersect the sedimentary country rocks. This is evident in a large outcrop along the Ampasibitika River, where erosion by a waterfall has exposed a vertical section in which the dykes show complex intrusive relationships with the sedimentary unit (Fig. 2a). The thickest dykes (0.5 to 1 meter in thick) were mainly intruded in sharp discordance to bedding, although locally they follow contacts between mudstone and marble and in this orientation form the floor of the waterfall. A network of dikelets and veinlets propagates from these dykes, intruding along bedding or obliquely to bedding (Figs. 2b-c-d). Several meters away from major dykes, the dikelets and the veinlets become diffuse and disappear. Well-developed rare-metal-rich skarns occur along the contacts of the dykes and dikelets with the marble (Figs. 2d-e).

### 3 Methodology

The complex was mapped in 2008, 2010 and 2011 and a suite of samples collected from the peralkaline granite and skarn-bearing outcrops. In addition, cores drilled by Tantalus Rare Earths on the north flank of Ampasibitika intrusion were logged and sampled. The mineralogy and textural relationships were investigated using optical microscopy and back-scattered electron (BSE) images from a JEOL JSM 6360LV scanning electron microscope (SEM) equipped with a silicon drift detector analysis system. Quantitative analyses of the compositions of the minerals were performed at the Géosciences Environnement Toulouse (GET) laboratory in the University of Toulouse, using a CAMECA SX50 microprobe with SAMx automation. The operating conditions were an accelerating voltage of 15kV and a beam current of 20nA. Standardization was carried out using periclase (Mg), wollastonite (Ca and Si), pyrophanite (Mn and Ti), corundum (Al), hematite (Fe), barite (Ba), albite (Na), sanidine (K), chromite (Cr), zircon (Hf and Zr), graftonite (P),  $\text{UO}_2$  (U),  $\text{ThO}_2$  (Th),  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (Pb), orthophosphate for REE and yttrium, Nb metal (metal) and Ta metal (Ta). Whole-rock major and trace-element compositions were analyzed using ICP-AES and ICP-MS, respectively, at the GET laboratory and by the ALS Chemex laboratory in Seville, Spain.

Detailed petrographic studies were carried out to identify fluid inclusion assemblages (FIAs). Primary and secondary fluid inclusions were identified in 30  $\mu\text{m}$  thick polished thin sections and doubly polished slices of 150  $\mu\text{m}$  thickness using the criteria of Roedder

(1984) and Goldstein and Reynolds (1994). Microthermometric measurements were performed at the University of Toulouse, following the procedures outlined by Roedder (1984) and Shepherd et al. (1985), using a Linkam THMGS 600 heating–freezing stage mounted on a BX-51 Olympus microscope. The stage was calibrated against synthetic pure H<sub>2</sub>O inclusions (0 and +374.1 °C) supplied by SynFlinch and with natural pure CO<sub>2</sub> inclusions (–56.6 °C) from Campeirio (Ticino, Switzerland). Measurements below 0 °C are accurate to ±0.1 °C, whereas at the highest temperature measured (~400 °C), they are accurate to ±1 °C. Cryogenic experiments were carried out before heating to reduce the risk of decrepitating the inclusions. Salinity (expressed as wt.% equivalent NaCl), bulk composition, and density data were calculated using the HokieFlinch-H<sub>2</sub>O-NaCl spreadsheet of Steele-MacInnis et al. (2012).

Raman spectroscopic measurements were made at the Georessources laboratory of the University of Nancy (France) and the CEMES laboratory in Toulouse, using a Labram HR (Horiba Jobin Yvon) Raman spectrometer equipped with a Notch filter and a CCD detector cooled to –130 °C by liquid nitrogen. The exciting radiation at 514.535 nm was provided by an Ar<sup>+</sup> 108 laser (type 2020, Spectra-Physics) with a laser power of 200 mW at the source and ~20 mW at the sample. Spectra were collected with a grating of 1800 lines/mm and a confocal x50 objective, allowing a spectral resolution of 4 cm<sup>–1</sup>. The acquisition range was between 90 and 4,400 cm<sup>–1</sup> in order to detect the maximum number of possible Raman active vibrational bands of the different dissolved and gaseous phases. Three minutes was typically required to measure the entire spectral range.

In order to identify the nature of the major components of the fluid, evaporate mounds were analyzed following the method described by Kontak (2004). After thorough cleaning, doubly-polished quartz chips were heated rapidly until the fluid inclusions decrepitated, generally at temperatures in excess of 400 °C but < 500 °C. Salt mounds that precipitated on the surface were examined using optical microscopy and analyzed using the JEOL JSM 6360LV SEM described above.

## 4 Petrography and mineralogy

### 4.1 Dykes

Most of the peralkaline granite dykes, which vary in thickness from 0.2 to 1.0 meter are coarse-grained, although they commonly vary in grain size from fine-grained to pegmatitic. Quartz, alkali feldspar, Na-amphibole and Na-clinopyroxene are present as phenocrysts (Fig. 3a). The alkali feldspar occurs mainly as subhedral perthitic crystals (Fig. 3b) or as poikilitic inclusions in amphibole. In addition to exsolved albite lamellae, the alkali feldspar commonly shows evidence of replacement by late albite as irregular patches within crystals or along their boundaries with mafic sodic minerals (Fig. 3b). The amphibole occurs as elongated prismatic crystals with a bluish-black tinge. Unaltered amphibole crystals are rare. Most of the crystals are partly or totally replaced by Na-clinopyroxene or a mixture of quartz, calcite, Fe-Ca-Mg-carbonates, Nb-rich rutile and sphalerite (Figs. 3a-b-c-d-e). Sodic-clinopyroxene is the dominant mafic mineral,

occurring mainly as a secondary phase after Na-amphibole and as a primary interstitial mineral among crystals of alkali feldspar. It also occurs in veinlets cutting through alkali feldspar and as very small needles in quartz (Figs. 3f-g). Locally, Na-clinopyroxene was partly replaced by quartz, calcite, Fe-Mg-Ca carbonates, and Fe-oxide.

## 4.2 Dikelets

The dikelets, which are between 20 and 2 cm in thickness, vary from fine- to medium-grained and the size of crystals generally decreases towards the contact with the host rock. However, the dikelet margins are locally marked by a sharp increase of grain size (Fig. 2c). The composition of the dikelets is granitic and their mineralogy is similar to that of the dykes, i.e., the phenocrysts comprise perthitic alkali feldspar, quartz, clinopyroxene, and extensively altered amphibole (Fig. 4a). The Na-clinopyroxene is generally much more altered than in the dykes. Locally, however, completely unaltered Na-clinopyroxene crystals are also visible (Fig. 4a).

## 4.3 Veinlets

The veinlets (<2 cm thick) are dark-brown (Figs. 2d and 4b) and composed of very fine-grained andradite-grossular, phlogopite, titanite, K-feldspar, albite, wollastonite, vesuvianite, and calcite accompanied by minor fluorapatite and pyrite (Fig. 4c). Subhorizontal veinlets are locally crossed by oblique veinlets (Fig. 4d) with high contents of HFSE-bearing minerals such as zircon, pyrochlore and allanite (Fig. 4e).

## 4.4 Skarn

A reaction zone is present at the contact between the dykes, dikelets and veinlets and the calcareous rocks hosting them, as well as around the veinlets that varies in thickness from millimeters to centimeters and in color from gray to light-green. This zone is generally thicker and more consistently developed at contacts with the dikelets than with the dykes. A macroscopic zonation is evident to the naked eye, consisting of a medium-grained gray to green rock, which grades outward into an olive green colored, fine-grained rock (Fig. 5a). These rocks are dominated by calc-silicate minerals such as diopside and andradite-grossular and are interpreted to be skarns (Meinert, 1992; Meinert et al., 2005). The main minerals close to the granite are quartz, albite, aegirine-augite and calcite, and represent an endoskarn (Fig. 5b). Closer to the marble, the minerals comprise diopside, andradite-grossular, wollastonite, calcite and fluorite, and represent an exoskarn (Fig. 5c). Endoskarn and exoskarn commonly show diffuse layering corresponding to the dominance of one of the minerals mentioned above (Fig. 5d). The endo-exoskarn transition is marked by a sharp change of grain-size and color (Fig. 5a; the endoskarn is darker than the exoskarn).

#### 4.4.1 Endoskarn

The mineralogy of the endoskarn reflects progressive addition of calcium to the protolith. Towards the marble, the clinopyroxene is progressively replaced by a secondary paragenesis mainly composed of quartz, calcite, albite, zircon and REE-fluorocarbonates (Fig. 6a-b). Further details of the rare-metal-rich mineralogy are given in the next section. Closer to the contact with the marble, quartz was replaced by calcite and microcrystalline quartz (Qtz II) (Figs. 6c-d). Calcite is also present with quartz in veinlets that cut the granitic minerals (Fig. 6d). The contact with the marble is marked by a thin fringe composed of high proportions of aegirine-augite plus albite, and complete replacement of quartz by calcite. Locally, a fluorite front is developed at the contact between endoskarn and exoskarn.

#### 4.4.2 Exoskarn

The exoskarn is very fine-grained, consisting mainly of diopside, andradite-grossular, wollastonite and calcite (Fig. 6e-f). These minerals are not evenly distributed but instead show a zonation from diopside near the endoskarn through andradite-grossular to wollastonite adjacent to the marble. Other minerals include albite, fluorite, quartz and vesuvianite plus rare-metal-bearing minerals such as titanite, zircon, pyrochlore, REE-fluorocarbonates and fluorapatite.

## 5 Geochemistry

### 5.1 Whole-rock

Representative samples of the dykes, dikelets, veinlets, endoskarn, exoskarn and marble were selected for whole rock and trace elements analysis (Table 1). The peralkaline index [P.I. = molar  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ ] of the dykes and dikelets is high, varying between 1.25 and 1.64. All the dykes and dikelets show varying degrees of contamination by calcium from the calcareous host. The CaO content is generally higher in the dikelets than in the dykes and is inversely proportional to their thickness, reflecting higher fluid-rock interaction in the case of the thinner intrusions. In some cases, the totals reported in Table 1, are low, particularly for the skarn samples (and one marble sample) because the LOI was not analyzed for all the samples; the LOI mainly reflects unanalyzed  $\text{CO}_2$ . The endoskarns are most easily distinguished chemically from the dykes by their higher  $\text{Na}_2\text{O}$  content ( $>6$  wt.% versus  $<5$  wt.%) and very low  $\text{K}_2\text{O}$  content ( $<1$  wt.%), which is due to a larger proportion of albite in the endoskarn than in the dykes. The exoskarn has the highest MgO content ( $>5$  wt.%) of any of the rocks analyzed due to its high proportion of diopside. The fluorine content is  $> 2,000$  ppm in the dykes and veinlets,  $\leq 1,000$  ppm in the dikelets, and lower in the endoskarn ( $\sim 600$  ppm) than in the exoskarn ( $> 1,000$  ppm). The highest chlorine concentration is in the exoskarn (260 ppm) and does not exceed 140 ppm in the other lithologies.

High REE grades are restricted to the dikelets and skarns ( $\sim 3,500$  to  $13,670$  ppm) (Fig. 7). In the dykes, the total REE content ( $\Sigma\text{REE}$ ) ranges between  $527$  and  $821$  ppm. In the veinlets, the REE content varies from  $156$  to  $1,226$  ppm and in the two marble samples analyzed is  $18$  and  $168$  ppm. The skarn mineralization is light rare-earth rich with the REE from La to Gd representing  $> 90\%$  of the total REE content. Although the concentrations of the other HFSE are also generally higher in the skarn and dikelet samples than in samples of the other rock types, the distribution of their concentrations varies among the different lithotypes. The concentration of Zr forms two distinct populations. A first group of samples, comprising dikelets and endoskarn, has a Zr content above  $10,000$  ppm, ranging between  $12,000$  and  $24,700$  ppm, whereas the second group, including dykes, exoskarn and veinlets has a Zr content below  $5,000$  ppm, between  $200$  and  $4,800$  ppm. The highest concentrations of Nb ( $> 1,000$  ppm) are found in dikelets and both endo- and exoskarn. The concentration of Sn is also the highest in the dikelets and the skarns. By contrast, only endo- and exoskarn have high concentrations of Th. Titanium, does not show such enrichment in the skarns and the dikelets but instead is concentrated in the veinlets.

## 5.2 Major mineral chemistry

### 5.2.1 Mafic minerals

The composition of the clinopyroxene varies considerably with rock-type. In the dykes, it varies from that of the pure sodic end-member, aegirine, to that of aegirine-augite (Fig. 8; Table 2). Most of the clinopyroxene in the dikelets is aegirine-augite, containing variable amounts of Ca. Locally, this aegirine-augite contain significant proportions of Zr. In the exoskarn, the clinopyroxene has the composition of diopside. Based on its composition (Table 2), the amphibole is a F-rich member (up to  $2$  wt.% F) of the sodic amphibole group classified as a fluoro-arfvedsonite (Hawthorne et al., 2012).

### 5.2.2 Garnet

Garnet in the different lithotypes described above belongs to the andradite-grossular (grandite) solid solution series, and ranges in composition from  $\text{Adr}_{99}\text{Grs}_{01}$  to  $\text{Adr}_{02}\text{Grs}_{98}$ . The fluorine content is variable (Figs. 9a-b, Table 3). In the endoskarn, the garnet is andraditic (Figs. 9c-d), containing appreciable F, which correlates positively with the Al content (Fig. 9b), and decreases in concentration from the core to the rim of the crystals. The skarn/marble contact is locally marked by the presence of compositionally zoned andradite (Fig. 9e). In the veinlets, the garnet varies compositionally from andraditic in oblique veinlets to grossularitic in horizontal veinlet (Fig. 9f).

## 5.3 HFSE Mineralization

Based on textural evidence, two types of HFSE mineralization can be distinguished, late-magmatic mineralization that is restricted to the dykes, and secondary mineralization. The latter is observed locally in the dykes but mainly in the dikelets, veinlets and skarns.



The late-magmatic mineralization consists mainly of zircon, pyrochlore and monazite-(Ce). The zircon (Zrn I) is anhedral to subhedral, varies in diameter from 10 to 100  $\mu\text{m}$  and is spatially associated with aegirine and quartz (Fig. 10a). Most Zrn I crystals yield BSE images with little contrast (Fig. 10b), but some porous crystals show evidence of weak internal zonation characterized by very low BSE contrast (Fig. 10c). The pyrochlore and monazite-(Ce) occur mainly as inclusions in alkali feldspar or in altered amphibole (Fig. 3b). Fresh monazite-(Ce) is rare. Mostly, it has been partly to completely replaced by bastnäsite-(Ce) (Fig. 10d).

The secondary HFSE mineralization consists mainly of fine-grained, anhedral zircon (Zrn II) and REE-fluorocarbonate crystals  $\sim 10 \mu\text{m}$  in diameter. In the dykes, these minerals form aggregates of tiny grains associated with calcite and quartz in altered aegirine-augite (Fig. 10e). Crystals of Zrn II consistently have parts with a spongy texture and low-BSE contrast that alternate with bright BSE pore-free parts (Fig. 10f). REE-fluorocarbonates composed of alternating bastnäsite-(Ce) layers (bright in BSE images) and parisite-(Ce) layers (dark in BSE images) are also present (Figs. 10g). Locally, pseudomorphs containing acicular fergusonite-(Y) have been observed (Figs. 10h). In dikelets and endoskarn, these REE/HFSE-rich phases are mostly present in pseudomorphs after aegirine-augite, disseminated in a matrix composed of quartz, calcite, albite and relicts of aegirine-augite (Figs. 11a-b). As well as Zrn II and bastnäsite-(Ce), the pseudomorphs contain numerous Ca-REE- and Ca-HFSE-rich phases characterized by complexly zoned textures precluding quantitative analysis (Figs. 11c-d). Locally, bastnäsite-(Ce) fills microveinlets that cut across calcite and zircon (Figs. 11e-f). Other HFSE-rich minerals, some crystals of which are not in pseudomorphs, include pyrochlore group minerals, a Si-Ca-REE fluorocarbonate with a composition close to fluorbritholite-(Ce) and acicular Nb-rich titanite (Fig. 11h). The transition from endo- to exoskarn is marked by sharp changes in the texture and proportion of HFSE mineralization (Fig. 12a). Unlike the endoskarn, the mineralization in the exoskarn is disseminated in a matrix composed of calcite, diopside, andradite, phlogopite, quartz, fluorite and fluorapatite (Figs. 12b-c-d). The proportion of bright phases in BSE images (REE/HFSE-rich) is high in the endoskarn and in the proximal exoskarn (Fig. 12a, upper part), but drops rapidly towards the marble (Fig. 12a, lower part). The main HFSE-rich phases are bastnäsite-(Ce), zircon, pyrochlore, Nb-rich titanite and an unidentified F-rich Ca-zirconosilicate.

Representative analyses of the different types of zircon and pyrochlore are presented in Table 4 and analyses of REE and HFSE-rich minerals (including bastnäsite-(Ce) and titanite) from endoskarn and exoskarn in Table 5. The porous part of the magmatic zircon is characterized by a low Zr content resulting in low analytical totals; Th, U and Pb are present in slightly higher proportions than in the homogeneous part. Low Zr content is also a characteristic of the secondary zircon. Indeed, the Zr content of the latter is lower even than that of the porous parts of the magmatic zircon, and the Si content is also lower. Another significant difference is the presence of REE, Ca, Al and Fe in the secondary zircon. Among the REEs, Y concentration is the most variable, and is highest in the parts of crystals that are brightest in BSE images.

In the dykes, late-magmatic pyrochlore has the composition of fluornatropyrochlore according to the classification of Atencio et al., 2010. Toward the endoskarn, it is

progressively enriched in both Nb and Ca, its composition evolving toward that of the Ca-rich member, fluorcalciopyrochlore.

## 6 Fluid inclusions

### 6.1 Petrography

Fluid inclusions were observed in dikelet and skarn samples, and are abundant in quartz, calcite and diopside in the endoskarn and exoskarn. In the diopside, they are mostly isolated or occur as three-dimensional groups, in quartz they mostly form pseudosecondary trails and in calcite they are present as randomly-distributed groups. Clear secondary trails were not observed, and based on their mode of occurrence the inclusions are interpreted to be largely primary. Although fluid inclusions are observed in garnet, they are either too small for phase changes to be observed during heating and cooling or are obscured by the very dark color of the mineral. From the phases present at room temperature and their behavior on cooling or heating, three types of fluid inclusions were identified: (1) the main inclusion-type (L-V), which occurs in all three minerals, consists of 20 to 40 vol.% vapor, and homogenizes to liquid (Fig. 13a); (2) vapor-rich (V) inclusions (>90 vol.% vapor), which occur only in diopside and quartz, and homogenize to vapor (Fig. 13b); and (3) halite-bearing L-V inclusions (L-V-H), which also occur only in diopside (Fig. 13c) and quartz (Fig. 13d), and homogenize either by disappearance of the vapor bubble or by halite dissolution. In quartz, L-V-H inclusions also contain a tiny black solid (opaque) that is commonly attached to the halite cube (Fig. 13e). In some cases, V and L-V-H inclusions were found in a single FIA (Fig. 13e), indicating that phase separation had already occurred at the time of entrapment (Roedder and Bodnar, 1980).

### 6.2 Microthermometry

Microthermometric data for the different fluid inclusions types are reported in Table 6 and are displayed graphically in Figure 14. Initial ice melting or eutectic temperatures for L-V inclusions could not be determined accurately but are between  $-28$  and  $-24$  °C, indicating that the main dissolved salt is NaCl, consistent with the composition of evaporate mounds of decrepitated fluid inclusions (see below). The salinity of calcite-hosted L-V inclusions is consistently low (1 to 2 wt.% NaCl equiv.) (Fig. 14f), whereas in diopside, there is a low salinity (1 to 3 wt.% NaCl equiv.) population and an intermediate salinity population (24 to 25 wt.% NaCl equiv.) (Fig. 14d). In quartz, the L-V inclusions display a wide range of salinity (0.5 to 25 wt.% NaCl equiv.), with peaks around 0 to 4 wt.% NaCl equiv. and 20 to 25 wt.% NaCl equiv. (Fig. 14b). The homogenization temperature ( $T_h$ ) of quartz-hosted inclusions ranges from 255 to 375 °C (Fig. 14a), whereas for diopside-hosted inclusions, the range is more restricted and is at higher values (350 to 370 °C) (Fig. 14c). The range of  $T_h$  is greatest for calcite-hosted inclusions, from 200 to 365 °C (Fig. 14e). The salinity of V inclusions was only measured in quartz and is consistently low (0-5

wt.% NaCl equiv.) (Fig. 14b). The  $T_h$  ranges from 350 to 395 °C, but may be somewhat overestimated because of the difficulty of observing the final disappearance of liquid (Fig. 14a).

The temperature of final ice melting of L-V-H inclusions is relatively constant at –23.6 °C and, as it is lower than the eutectic temperature of the H<sub>2</sub>O-NaCl system (–21.2 °C), this indicates the presence of small proportions of other dissolved salts; as discussed below K and Ca were detected in the evaporate mounds of decrepitated inclusions. Three modes of homogenization of L-V-H inclusions were observed, namely, bubble disappearance (mode A), halite dissolution (mode B), and simultaneous bubble and halite disappearance (mode C).

Within L-V-H FIAs, there are relatively large variations in  $T_{hL-V}$  and/or  $T_{m-halite}$  (Fig. 15). As the laboratory procedures recommended by Becker et al. (2008) and Lecumberri-Sanchez et al. (2012) were strictly followed (e.g., the phase changes for each inclusion in a FIA were measured during the first heating run), it is unlikely that the variations are due to analytical/measuring errors. We therefore attribute them to heterogeneous trapping or post-entrapment processes, such as “necking-down”.

The FIAs in quartz were classified into four groups based on the distribution of  $T_{hL-V}$  and  $T_{m-halite}$ : 1) FIAs with a narrow ranges of  $T_{hL-V}$  and  $T_{m-halite}$ , and  $T_{hL-V} < T_{m-halite}$  (FIA 1 and 3), interpreted to have formed in the single-phase field; 2) FIAs with a narrow range of  $T_{hL-V}$  and a wider range of  $T_{m-halite}$  (FIA 2 and 6), interpreted to represent heterogeneous trapping of fluid and halite; 3) FIAs with a narrow range of  $T_{m-halite}$  and a wider range of  $T_{hL-V}$  (FIA 4 and 5) that likely stretched to variably increase their volume; and (4) FIAs with a wide variation in both  $T_{hL-V}$  and  $T_{m-halite}$ , that likely experienced a combination of stretching, leakage and heterogeneous trapping of fluid and halite (FIA 7, 8, 9 and 10). On the basis of  $T_h$ , salinity and mode of homogenization, we also grouped the quartz-hosted L-V-H FIAs into four populations (Fig. 15, colored dashed circles, Population-H1 to Population-H4). Inclusions in Population-H1 homogenized by halite dissolution at temperatures from 300 to 328 °C and salinities from 38.2 to 41.0 wt.% NaCl equiv. Those in Population-H2 homogenized by either halite dissolution or vapor bubble disappearance. Their  $T_h$  ranges from 264 to 274 °C and their salinity from 35.5 to 36.3 wt.% NaCl equiv. Inclusions in Population-H3, corresponding to FIA 6, homogenized by halite dissolution at a minimum  $T_h$  of 263 °C and a salinity of 36 wt.% NaCl equiv. In Population-H4, fluid inclusions homogenized by halite dissolution, and in each FIA there was significant variation in both  $T_{hL-V}$  and  $T_{m-halite}$ . The  $T_h$  for the different FIAs ranges from 319 to 350 °C and their salinities from 40.5 to 43.0 wt.% NaCl equiv. A single FIA (FIA 11), in which the L-V-H inclusions have slightly higher salinity than in Population-H4 but similar  $T_h$ , is characterized by coexisting L-V-H and V inclusions. In this FIA, the  $T_h$  for inclusions homogenizing by halite dissolution is higher than for other inclusions, ranging from 370 to 380 °C.

In diopside, all the fluid inclusions homogenize by vapor bubble disappearance at  $T_{hL-V}$  ranging from 337 to 410 °C; the peak is at 340–360 °C (Fig. 14c). The salinity range, which is from 35 to 45 wt.% NaCl equiv. (Fig. 14d) is similar to that for fluid inclusions in quartz (36 to 45 wt.% NaCl equiv.).

### 6.3 Evaporates of decrepitated fluid inclusions

The evaporate mounds of decrepitated fluid inclusions occur as irregular elongated features or form rounded shapes, ranging in their largest dimension from a few to 50  $\mu\text{m}$ , and can either be isolated or form groups. The mounds were analyzed in EDS mode of the SEM, using a raster mode rather than point analysis, to yield a homogeneous bulk composition. The results show that the evaporate mounds are composed mainly of NaCl, although minor amounts of K, Ca, Mn and traces of Th were detected (Fig. 16a to d). The presence of these cations explain the occurrence of eutectic temperatures lower than  $-21.2^\circ\text{C}$  (see above).

### 6.4 Raman spectroscopy

Raman spectroscopic analyses were carried out on the three inclusions types. Several measurements were made of both liquid and vapor. In the liquid, we only detected large bands in the region from 2,750 to 3,900  $\text{cm}^{-1}$ , corresponding to the OH-stretching band of liquid  $\text{H}_2\text{O}$ . In the vapor of L-V inclusions, we detected, a small but clearly defined peak at 2,917  $\text{cm}^{-1}$ , diagnostic of methane, in a number of inclusions. Carbon dioxide was not detected in any of the inclusions analyzed. In V inclusions, vapor  $\text{H}_2\text{O}$  was the only species detected. A very small peak at 2,331  $\text{cm}^{-1}$ , corresponding to  $\text{N}_2$  was observed in many V, L-V, and L-V-H inclusions but likely represents nitrogen from the surrounding air (Figs. 16e-f).

## 7 Discussion

### 7.1 Parameters controlling mineralization

#### 7.1.1 lithological control

In the calcareous units, dykes are well developed and, with dikelets, form a dense anastomosing network, whereas in mudstone they are relatively scarce (Fig. 2a). This probably results from the fact that the marble was brittle and fractured easily during magma ascent, whereas the mudstone was fissile. The dikelets, which are only a few decimeters thick, intruded the marble along these fractures over distances of more than 20 meters, suggesting that the peralkaline magma had a low viscosity. Halogens such as fluorine, which has an elevated concentration in the dykes and dikelets (Table 1), depolymerize silicate melts, and, therefore are able to lower their viscosity (Bartels et al., 2013; Giordano et al., 2004). Thus, the brittle nature of the marble and the particularly low viscosity of the magma could explain the high density of dykes and dikelets. This texture, in particular the presence of oblique dikelets, suggests that the dykes were emplaced at very shallow levels (Meinert et al., 2005). The veinlets are interpreted to be of hydrothermal origin on the basis of their mineralogy, and were mostly emplaced along bedding planes and joints in the limestone.

### 7.1.2 Physical and chemical constraints on mineralization

The trace-element composition and the spatial distribution of rare-metal-rich phases in the different rock-types show that the REE/HFSE mineralization was controlled by the interaction of the peralkaline granite magma with the marble. This interaction, which was mediated by a fluid released from the magma, caused a sudden change in physical and chemical conditions, and converted the dykes to endoskarn and the marble to exoskarn adjacent to the dyke-marble contact. In the dykes, the interaction resulted mainly in the addition of calcium to the rock as shown by the replacement of arfvedsonite by aegirine-augite, calcite, Fe-Mg-carbonates and quartz (Figs. 3b-c-d). The textural evidence shows that this happened locally, where fluid could circulate, leaving large parts of the dykes unaltered (Fig. 3a). In the dikelets, the interaction was more pervasive as shown by the extensive alteration of amphibole and the higher Ca content of the clinopyroxene compared to that in the dykes (Fig. 6). Extensive fluid circulation in the dikelets is also suggested by the gradual to complete replacement of aegirine-augite by HFSE and REE-rich minerals, calcite, quartz and locally fluorite (Figs. 10c-d-e-f). This progressive alteration is illustrated in Figure 17. Twenty millimeters from the contact, clinopyroxene is well preserved, containing only a few grains of secondary zircon, calcite, quartz and Fe-oxides (Figs. 17a-a'). Ten millimeters from it, secondary zircon and calcite are dominant over aegirine-augite (Figs. 17b-b'). Immediately adjacent to the contact, only relicts of aegirine-augite remain in pseudomorphs containing abundant bastnäsite-(Ce) and secondary zircon (Fig. 17c-c'). This replacement was very effective in concentrating the rare-metals.

Secondary zircon (Zrn-II) in the pseudomorphs is characterized by elevated concentrations of elements not normally present in zircon, notably the REEs. The incorporation of the latter has generally been attributed to the “xenotime” substitution based on experimental studies [e.g.  $\text{Zr}^{4+} + \text{Si}^{4+} \longleftrightarrow (\text{Y-REE}^{3+}) + \text{P}^{5+}$ ] (Hanchar and Westrenen, 2007). However, in the rocks considered here, this could not have been the case because the  $\text{P}_2\text{O}_5$  content of the zircon is very low (below the detection limit of the electron microprobe). Instead, the parallel negative trends of  $\text{REE}^{3+}$  with  $\text{Zr}^{4+} + \text{Si}^{4+}$ , and  $\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$  with  $\text{Zr}^{4+} + \text{Si}^{4+}$  suggest that charge balance was achieved by the incorporation of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  (Figs. 18a-b). Significantly, the last three elements are the main components of the precursor aegirine-augite, suggesting that they were released during alteration and incorporated in the newly formed zircon. The complete substitution mechanism is probably more complex, involving multiple substitution of REE plus Ca, Al and Fe with Si, Zr, Hf, Th, U and Pb, as shown by the very good linear correlations among all these elements (Fig. 18c).

Another characteristic common to secondary zircon (Zrn II) in pseudomorphs and to the cores of Zrn I is a micrometer-diameter porosity and a considerable deficiency in the analytical totals (Table 4). These features have been observed elsewhere, and have been explained by fluid-induced replacement reactions that proceeded preferentially in parts of crystals subjected to previous radiation-damage areas, enabling introduction of water in the newly formed porosity (Geisler et al., 2007; Nasdala et al., 2009). All the evidence discussed above points to a fluid-driven process that created porous zones in magmatic



zircon and led to precipitation of hydrothermal zircon (Zrn II).

The unusual composition of the other HFSE-rich minerals is also consistent with their precipitation from a fluid. For example, the nearly perfect element correlation (Fig. 18d) observed in Nb-rich titanite points to the coupled substitutions  $^{VII}Na^+ + ^{VI}Nb^{5+} \longleftrightarrow ^{VII}Ca^{2+} + ^{VI}Ti^{4+}$  and  $^{VI}Fe^{3+} + ^{VI}Nb^{5+} \longleftrightarrow 2 ^{VI}Ti^{4+}$  proposed by Liferovich and Mitchell (2005) for titanite in hydrothermal dikelets in the Khibina intrusion (Kola peninsula, Russia). Similar Nb enrichment was observed in titanite of the hedenbergite skarn at Pisek, Czech Republic (Cempírek et al., 2008).

## 7.2 Fluid evolution

In quartz and diopside, we repeatedly observed the occurrence of primary L-V-H and V inclusions. Fluid inclusion assemblages containing both types of inclusions are common in quartz, but not in diopside, although they can occur in the same crystal of the latter mineral. Based on petrographic and on microthermometric data (Fig. 19), we consider that both minerals trapped coexisting liquid and vapor. The highest homogenization temperatures were measured in diopside (340 to 410 °C), suggesting that this mineral likely was one of the earliest to form in the skarn. Although most fluid inclusions studies of skarn deposits report much higher temperatures (>700 °C), lower temperatures have been documented, particularly for Cu and Zn skarns (300 to 550 °C) (Meinert et al., 2005; A. E. Williams-Jones, Samson, Ault, et al., 2010). This discrepancy is generally attributed to the position of the skarn relative to the pluton, i.e., proximal for elevated temperatures and distal for lower temperatures. In our case, however, the low temperature is probably due to the extremely low solidus temperature of the peralkaline magma (e.g. Scaillet and Macdonald, 2001). This interpretation is also consistent with the shallow level of emplacement of the Ampasibitika intrusion as suggested by the presence of coeval dyke swarms and volcanic rocks. The homogenization pressure, calculated at the temperature of homogenization using HokieFlincs-H<sub>2</sub>O-NaCl (Steele-MacInnis et al., 2012) ranges from 10 to 19 MPa and is likely to have represented the lithostatic condition, given the absence of large hydrothermal veins that would signal the existence of fractures open to the erosional surface. The above pressure corresponds to depths of 300 to 600 m. If the fluid exsolved from the magma at the above conditions (i.e., 400 to 450 °C and about 20 MPa), it would have done so in the two-phase region and have been vapor-dominated (Driesner and Heinrich, 2007). At somewhat higher temperature, the magma would have released a vapor-like supercritical fluid (Hedenquist and Lowenstern, 1994; A. E. Williams-Jones and Heinrich, 2005), which condensed a high salinity liquid on cooling.

A second, low-salinity (1-3 wt.% NaCl equiv.) L-V FIA population was observed in quartz, diopside and calcite. This population could represent trapped meteoric fluid. Intermediate salinities (15-27 wt.% NaCl equiv.) suggest mixing of the meteoric fluid with the condensed brine.

Unlike diopside, quartz trapped fluid inclusions over a wider temperature interval (Fig. 19). In this mineral, L-V-H inclusions homogenize either by disappearance of the vapor bubble, halite dissolution or both simultaneously. To explain this behavior, we have plotted phase boundaries on a pressure-temperature diagram for the H<sub>2</sub>O-NaCl system

for compositions of 40 wt.% NaCl (Fig. 20a) and 36 wt.% NaCl equiv. (Fig. 20b), which are representative of the salinities measured in fluid inclusions of Population-H1 (38.2 to 41 wt.% NaCl equiv.), Population-H2 (35.5 to 36.3 wt.% NaCl equiv.) and Population-H3 (36 wt.% NaCl equiv.). Total homogenization occurs by vapor bubble disappearance in field A, and by halite disappearance in field B. After condensation, the high salinity fluid follows an isobaric cooling path that starts in field A and crosses isochore C (the isochore corresponding to  $T_{\text{hL-V}} = T_{\text{m-halite}}$ ) into field B (path 1 in Fig. 20a). A fluid trapped in the dashed red circle, limited by isochores B and C, will homogenize via halite dissolution, at temperatures similar to the  $T_{\text{h}}$  recorded for Population-H1 inclusions (300 to 328 °C). Further cooling (path 2 in Fig. 20b) is accompanied by a drop in salinity, which can be explained by mixing with meteoric fluid. Such dilution would have led to a transition from Population-H1 to Population-H2, by displacing the halite saturation boundary to lower temperature and isochore C to isochore C' (Fig. 20b). A fluid trapped in the dashed green circle, along or close to isochore C' will homogenize by the simultaneous disappearance of vapor and halite at a temperature of 270 °C. This homogenization mode and temperature is similar to those of Population-H2 fluid inclusions ( $264 < T_{\text{h}} < 274$  °C). Further cooling of this fluid displaces it close to the halite saturation boundary, to the dashed blue circle (path 3 in the Fig. 20b). Fluid trapped at these conditions is likely to accidentally trap a halite crystal and will show variable  $T_{\text{m-halite}}$  and low  $T_{\text{hL-V}}$ , which is the case for fluid inclusion Population-H3.

The assemblage in which L-V-H inclusions homogenize by halite dissolution (FIA 11; Fig. 16) does not represent trapping of a liquid in a single-phase field but instead is evidence of post-entrapment volume reduction or selective H<sub>2</sub>O loss (Audétat and Günther, 1999). This explains the high salinities of these fluid inclusions (45 NaCl wt.% equiv.), which are the highest of any inclusions in the skarn.

### 7.3 Rare-metal transport during mineralization

Textural and compositional data discussed above indicate that many rare metals were mobile during skarn formation. In the endoskarn, Zr, Nb, Th, and REE were found mostly in pseudomorphs. Therefore, it could be argued that these elements were not mobilized any appreciable distance but simply redistributed from an original rare metal-bearing phase(s) such as the primary zircon associated with aegirine. However, rare metal-bearing minerals, e.g., the REE fluorocarbonates, zircon and pyrochlore, also commonly occur in the exoskarn, which is indisputable proof of their transport by hydrothermal fluids. Evidence of hydrothermal deposition of REE has been documented for several deposits, e.g., Bayan Obo, China (Smith et al., 2000) and Gallinas Mountains, New Mexico (A. E. Williams-Jones, Samson, and Olivo, 2000) and also for a skarn-like deposit, namely the Mary Kathleen U-REE deposit (Oliver et al., 1999). Clear evidence of hydrothermal transport of the other incompatible elements, e.g., Zr is much weaker, although such transport has been documented for these metals in other alkaline settings (Gysi and A. E. Williams-Jones, 2013; Rubien et al., 1989; Salvi, Fontan, et al., 2000; Salvi and A. E. Williams-Jones, 1996; Sheard et al., 2012). A common feature of most of these occurrences is an abundance of fluorine-rich minerals, which has led researchers to infer

that fluoride was the main agent of transport of the rare metals. Although the REE forms very strong complexes with fluoride ions, at low pH, the activity of  $F^-$  is extremely low due to the fact that HF is a weak acid and at high pH,  $F^-$  activity is buffered to extremely low values because of precipitation of the very insoluble REE fluoride mineral, fluocerite-(Ce) (A. E. Williams-Jones, Migdisov, et al., 2012). Consequently, the REE cannot be transported in significant concentrations as fluoride complexes. Recent studies, however, have shown that the chloride ions also form stable complexes with the REEs at high temperatures, and could play a major role for the transport of REEs in hydrothermal system (A. E. Williams-Jones, Migdisov, et al., 2012). The aqueous transport of elements such as Zr and Nb is much less well understood, although, recent experimental studies have shown that Zr can be transported in appreciable concentrations as hydroxyl-fluoride complexes (Migdisov, A. E. Williams-Jones, Hinsberg, et al., 2011) and at alkaline conditions as hydroxyl complexes (Ayers et al., 2012). The same conclusions have recently been reached for Nb although the overall solubility of Nb is lower than that of Zr (Timofeev et al., Submitted).

The above discussion has tacitly assumed that a liquid was responsible for REE transport. However, as discussed earlier, the magma may have exsolved both liquid and vapor at the estimated pressure-temperature conditions of emplacement of the granitic dykes or even a supercritical vapor-like fluid if the temperature was higher than predicted. Although there are no experimental data for the transport of the REE in aqueous vapors, such data are available for other metals and show that these metals can be transported in appreciable concentrations as hydrated species in low density fluids (Hurtig and A. E. Williams-Jones, 2014; Migdisov, Bychkov, et al., 2014; Migdisov and A. E. Williams-Jones, 2013). Moreover, there is evidence for their significant transport by volcanic gases (Gilbert and A. Williams-Jones, 2008). If the REE were transported into the exoskarn in a vapor, by analogy with what is known for other metals, it may have been as a species such as  $REECl_3(H_2O)_n$  and if the transport agent was a liquid, the species would likely have been  $REECl^{2+}$  (Migdisov, A. E. Williams-Jones, and Wagner, 2009).

Two processes that can lead to destabilization of rare metal complexes and precipitation of rare-metal bearing minerals are fluid mixing and fluid-rock interaction. Mixing with the proposed meteoric fluid would have diluted ligand concentration and reduced temperature, and this might help explain the rare metal mineralization in the endoskarn (the magma would have tended to draw in external fluids). However, interaction of the ore fluid with marble is likely to have been a much more important depositional control. For example, if the fluid were a liquid, REE mineral deposition would have occurred in response to the resulting sharp increase in pH and associated drop in temperature (A. E. Williams-Jones, Migdisov, et al., 2012); the dykes were likely emplaced in relatively cold marble. Interaction with the marble would also have increased the activity of  $HCO_3^-$ , thereby helping trigger deposition of REE-fluorocarbonate minerals such as bastnäsite-(Ce). Moreover, the accompanying increased Ca activity would have caused precipitation of the fluorite and this in turn would have led to the precipitation of Zr and Nb minerals, because of the sharp reduction in the ligand (fluoride) concentration for the dissolved species. The above process would also have been effective in causing rare-metal

mineral deposition if the transport agent were a vapor except that pH change would not have been a factor because of species neutrality. Finally, we note that fluid-marble interaction is consistent with the strong concentration of rare metal-rich phases at the contact between endo- and exoskarn, i.e., where the gradient of temperature, pH and activities of  $\text{HCO}_3^-$  and Ca are the most elevated.

## 8 Conclusions

The Ambohimirahavy alkaline complex hosts a rare example of rare-metal mineralized skarn that formed at the contact between peralkaline granitic dykes and dikelets and a marble. This skarn formed at very shallow levels, after intrusion of a low-viscosity, F-rich magma in fractures in a marble. Mineralogical, geochemical and fluid inclusion data, indicate that HFSE mineralization formed through interaction of a  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  and HFSE-rich orthomagmatic fluid with the calcareous host rock. Although peralkaline granitic dykes were naturally enriched in rare metals by magmatic differentiation, interaction of the fluid with the host-rock triggered the sudden precipitation of the rare metals from the fluid and formed the very high-grade HFSE skarn. An effective depositional mechanism occurred at the granite-marble interface where the orthomagmatic fluid was buffered to high pH and low temperature, resulting in the destabilization of REE-chloride complexes and deposition of fluorocarbonate minerals in the calcareous unit; Zr and Nb, which were likely transported as hydroxyl-fluoride complexes, precipitated as zircon and pyrochlore due to deposition of fluorite and the consequent decrease in fluoride activity in the fluid.

## acknowledgments

Financial support for this work was granted by a CESSUR grant from the French Institut National des Sciences de l'Univers (INSU) to Stefano Salvi and from Tantalus Rare Earths AG, who are also acknowledged for their logistical support in the field.

## References

- Atencio, D. et al. (2010). "The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature". *Canadian Mineralogist* 48, pp. 673–698.
- Audétat, A. and D. Günther (1999). "Mobility and  $\text{H}_2\text{O}$  loss from fluid inclusions in natural quartz crystals". *Contributions to Mineralogy and Petrology* 137, pp. 1–14.
- Ayers, J. C. et al. (2012). "Zircon solubility in alkaline aqueous fluids at upper crustal conditions". *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 96, pp. 18–28.
- Bartels, A. et al. (2013). "The effect of fluorine, boron and phosphorus on the viscosity of pegmatite forming melts". *Chemical Geology* 346, pp. 184–198.
- Becker, S. P. et al. (2008). "Synthetic fluid inclusions. XVII. PVTX properties of high salinity  $\text{H}_2\text{O}$ -NaCl solutions (>30 wt % NaCl): Application to fluid inclusions that homogenize by halite disappearance from porphyry copper and other hydrothermal ore deposits". *Economic Geology* 103, pp. 539–554.
- BGS-USGS-GLW (2008). Report CR/08/078: *Révision de la cartographie géologique et minière des zones Nord, Centre et Centre-Est de Madagascar*.

- Birkett, T. and W. Sinclair (1998). "Rare-metal replacement deposits (skarns and fenites) associated with alkalic and carbonatite complexes". In: *Mineralized intrusion-related skarn systems*, p. 664.
- Cempírek, J. et al. (2008). "Complexly zoned niobian titanite from hedenbergite skarn at Písek, Czech Republic, constrained by substitutions  $\text{Al}(\text{Nb,Ta})\text{Ti}_2$ ,  $\text{Al}(\text{F,OH})(\text{TiO})$ -1 and  $\text{SnTi}$ -1". *Mineralogical Magazine* 72, pp. 1293–1305.
- Currie, K. L. and O. van Breemen (1996). "The origin of rare minerals in the Kipawa syenite complex, western Quebec". *The Canadian Mineralogist* 34, pp. 435–451.
- Driesner, T. and C. A. Heinrich (2007). "The system  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{NaCl}$ . Part I: Correlation formulae for phase relations in temperature–pressure–composition space from 0 to 1000°C, 0 to 5000 bar, and 0 to 1  $\text{XNaCl}$ ". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, pp. 4880–4901.
- Estrade, G., D. Béziat, et al. (2014). "Unusual evolution of silica-under- and -oversaturated alkaline rocks in the Cenozoic Ambohimirahavavy Complex (Madagascar): Mineralogical and geochemical evidence". *Lithos* 206–207, pp. 361–383.
- Estrade, G., S. Salvi, et al. (2014). "REE and HFSE mineralization in peralkaline granites of the Ambohimirahavavy alkaline complex, Ampasindava peninsula, Madagascar". *Journal of African Earth Sciences* 94, pp. 141–155.
- Geisler, T. et al. (2007). "Re-equilibration of zircon in aqueous fluids and melts". *Elements* 3, pp. 43–50.
- Gilbert, C. and A. Williams-Jones (2008). "Vapour transport of rare earth elements (REE) in volcanic gas: Evidence from encrustations at Oldoinyo Lengai". *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 176, pp. 519–528.
- Giordano, D. et al. (2004). "The combined effects of water and fluorine on the viscosity of silicic magmas". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, pp. 5159–5168.
- Goldstein, R. and T. Reynolds (1994). *Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals*. P. 199.
- Gysi, A. P. and A. E. Williams-Jones (2013). "Hydrothermal mobilization of pegmatite-hosted REE and Zr at Strange Lake, Canada: A reaction path model". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 122, pp. 324–352.
- Hanchar, J. M. and W. van Westrenen (2007). "Rare-earth element behavior in zircon-melt systems". *Elements* 3, pp. 37–42.
- Hawthorne, F. C. et al. (2012). "Nomenclature of the amphibole supergroup". *American Mineralogist* 97, pp. 2031–2048.
- Hedenquist, J. W. and J. B. Lowenstern (1994). "The role of magmas in the formation of hydrothermal ore deposits". *Nature* 370, pp. 519–527.
- Hurtig, N. C. and A. E. Williams-Jones (2014). "An experimental study of the solubility of  $\text{MoO}_3$  in aqueous vapour and low to intermediate density supercritical fluids". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 136, pp. 169–193.
- Kempe, U. et al. (1999). "Magmatic and metasomatic processes during formation of the Nb-Zr-REE deposits Khaldzan Buregte and Tsakhir (Mongolian Altai): Indications from a combined CL-SEM study". *Mineralogical Magazine* 63, pp. 165–177.
- Kontak, D. J. (2004). "Analysis of evaporate mounds as a complement to fluid-inclusion thermometric data: case studies from granitic environments in Nova Scotia and Peru." *The Canadian Mineralogist* 42, pp. 1315–1329.
- Kovalenko, V. I. et al. (1995). "The peralkaline granite-related Khaldzan-Buregtey rare-metal (Zr, Nb, REE) deposit, western Mongolia". *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists* 90, pp. 530–547.
- Kynicky, J. et al. (2011). "Distribution and evolution of zirconium mineralization in peralkaline granites and associated pegmatites of the Khan Bogd complex, southern Mongolia". *Canadian Mineralogist* 49, pp. 947–965.
- Lecumberri-Sanchez, P. et al. (2012). "A numerical model to estimate trapping conditions of fluid inclusions that homogenize by halite disappearance". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 92, pp. 14–22.
- Liferovich, R. P. and R. H. Mitchell (2005). "Composition and paragenesis of Na-, Nb- and Zr-bearing titanite from Khibina, Russia, and crystal-structure data for synthetic analogues". *Canadian Mineralogist* 43, pp. 795–812.



- Meinert, L. D. (1992). "Skarns and skarn deposits". *Geoscience Canada* 19, pp. 145–162.
- Meinert, L. D. et al. (2005). "World skarn deposits". In: *Economic Geology 100th Anniversary Volume*, pp. 299–336.
- Migdisov, A. A., A. Y. Bychkov, et al. (2014). "A predictive model for the transport of copper by HCl-bearing water vapour in ore-forming magmatic-hydrothermal systems: Implications for copper porphyry ore formation". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 129, pp. 33–53.
- Migdisov, A. A. and A. E. Williams-Jones (2013). "A predictive model for metal transport of silver chloride by aqueous vapor in ore-forming magmatic-hydrothermal systems". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 104, pp. 123–135.
- Migdisov, A. A., A. E. Williams-Jones, V. van Hinsberg, et al. (2011). "An experimental study of the solubility of baddeleyite (ZrO<sub>2</sub>) in fluoride-bearing solutions at elevated temperature". *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 75, pp. 7426–7434.
- Migdisov, A. A., A. E. Williams-Jones, and T. Wagner (2009). "An experimental study of the solubility and speciation of the Rare Earth Elements (III) in fluoride- and chloride-bearing aqueous solutions at temperatures up to 300 degrees C". *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 73, pp. 7087–7109.
- Nasdala, L. et al. (2009). "The phenomenon of deficient electron microprobe totals in radiation-damaged and altered zircon". *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, pp. 1637–1650.
- Oliver, N. H. S. et al. (1999). "Mary Kathleen metamorphic-hydrothermal uranium - rare-earth element deposit: ore genesis and numerical model of coupled deformation and fluid flow". *Australian Journal of Earth Sciences* 46, pp. 467–483.
- Papini, M. and M. Benvenuti (2008). "The Toarcian-Bathonian succession of the Antsirananana Basin (NW Madagascar): Facies analysis and tectono-sedimentary history in the development of the East Africa-Madagascar conjugate margins". *Journal of African Earth Sciences* 51, pp. 21–38.
- Roedder, E. (1984). *Fluid inclusions*. Vol. 12, p. 646.
- Roedder, E. and R. J. Bodnar (1980). "Geologic pressure determinations from fluid inclusion studies". *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 8, pp. 263–301.
- Rubien, J. et al. (1989). "Hydrothermal zircons and zircon overgrowths, Sierra-Blanca peaks, Texas". *American Mineralogist* 74, pp. 865–869.
- Salvi, S., F. Fontan, et al. (2000). "Hydrothermal mobilization of high field strength elements in alkaline igneous systems: Evidence from the Tamazeght complex (Morocco)". *Economic Geology* 95, pp. 559–576.
- Salvi, S. and A. E. Williams-Jones (1996). "The role of hydrothermal processes in concentrating high-field-strength elements in the Strange Lake peralkaline complex, northeastern Canada". *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 60, pp. 1917–1932.
- (2006). "Alteration, HFSE mineralisation and hydrocarbon formation in peralkaline igneous systems: Insights from the Strange Lake Pluton, Canada". *Lithos* 91, pp. 19–34.
- Scailliet, B. and R. Macdonald (2001). "Phase relations of peralkaline silicic magmas and petrogenetic implications". *Journal of Petrology* 42, pp. 825–845.
- Schmitt, A. K. et al. (2002). "Zr-Nb-REE mineralization in peralkaline granites from the Amis Complex, Brandberg (Namibia): Evidence for magmatic pre-enrichment from melt inclusions". *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists* 97, pp. 399–413.
- Sheard, E. R. et al. (2012). "Controls on the concentration of zirconium, niobium, and the rare earth elements in the Thor Lake Rare Metal Deposit, Northwest Territories, Canada". *Economic Geology* 107, pp. 81–104.
- Shepherd, T. et al. (1985). *A Practical Guide to Fluid Inclusion Studies*. P. 239.
- Smith, M. et al. (2000). "Fractionation of the REE during hydrothermal processes: constraints from the Bayan Obo Fe-REE-Nb deposit, Inner Mongolia, China." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, pp. 3141–3160.
- Steele-MacInnis, M. et al. (2012). "HokieFlincs-H<sub>2</sub>O-NaCl: A Microsoft Excel spreadsheet for interpreting microthermometric data from fluid inclusions based on the PVTX properties of H<sub>2</sub>O-NaCl". *Computers & Geosciences* 49, pp. 334–337.

- Timofeev, A. et al. (Submitted). "An experimental study of the solubility and speciation of niobium in fluoride-bearing aqueous solutions at elevated temperature". *Geochimica et cosmochimica acta*.
- Williams-Jones, A. E. and C. A. Heinrich (2005). "100th Anniversary Special Paper: Vapor transport of metals and the formation of magmatic-hydrothermal ore deposits". *Economic Geology* 100, pp. 1287–1312.
- Williams-Jones, A. E., A. A. Migdisov, et al. (2012). "Hydrothermal mobilisation of the rare-earth elements - a tale of "Ceria" and "Yttria"". *Elements* 8, pp. 355–360.
- Williams-Jones, A. E., I. M. Samson, K. M. Ault, et al. (2010). "The genesis of distal zinc skarns: Evidence from the Mochito Deposit, Honduras". *Economic Geology* 105, pp. 1411–1440.
- Williams-Jones, A. E., I. M. Samson, and G. R. Olivo (2000). "The genesis of hydrothermal fluorite-REE deposits in the Gallinas Mountains, New Mexico". *Economic Geology* 95, pp. 327–341.

## Tables

Table 1: Major and trace element analyses of dyke, dikelet, veinlet, skarn and marble from the waterfall outcrop (Fig. 2).

Table 2: Representative analyses of amphibole and clinopyroxene from peralkaline granitic dykes.

Table 3: Representative analyses of garnet.

Table 4: Representative analyses of zircon and pyrochlore in the different rock-types.

Table 5: Representative analyses of REE and HFSE-rich minerals from endoskarn and exoskarn.

Table 6: Summary of microthermometric data and salinities for fluid inclusions from the skarn.

## Figures

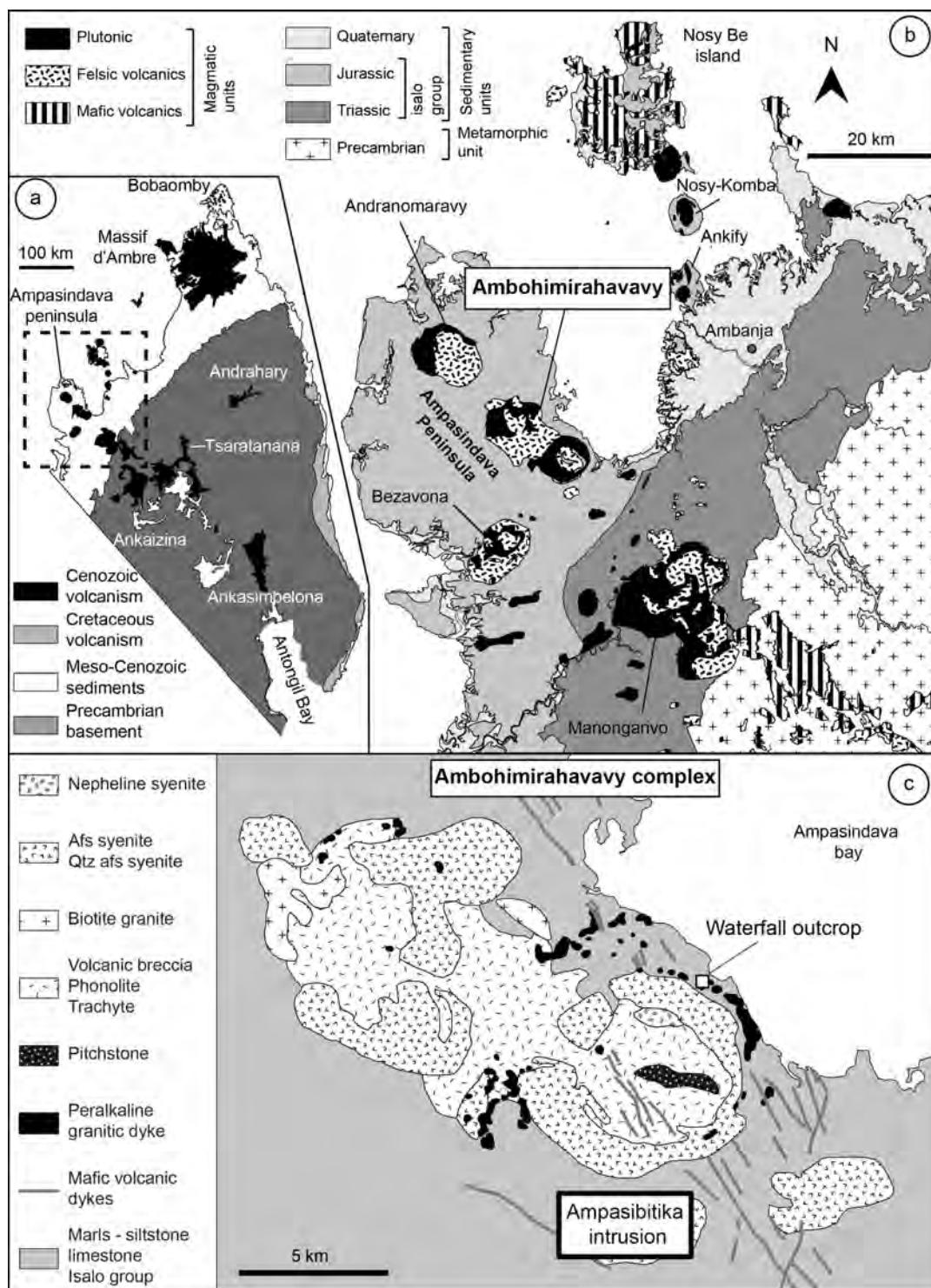


Figure 1 – Maps showing the geological setting of the Ambohimirahavavy alkaline complex. (a) Localization of the Cenozoic volcanism in northwestern Madagascar. (b) Regional geology of the Ambohimirahavavy alkaline complex (modified from BGS-USGS-GLW (2008)). (c) Local geology of the Ambohimirahavavy alkaline complex showing the main rock types, and the location of the waterfall outcrop.

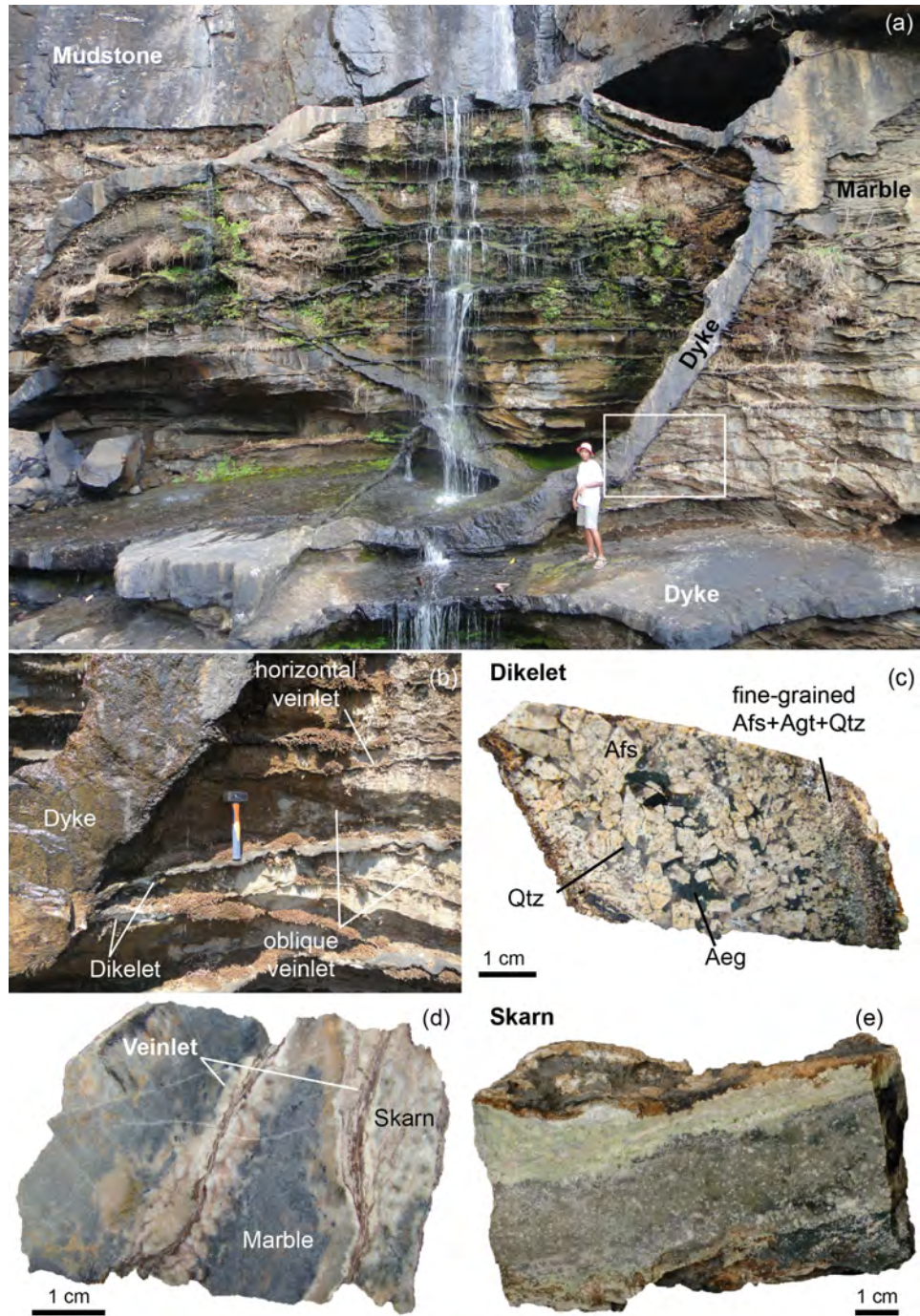


Figure 2 – (a) Field relations of the waterfall outcrop. (b) Detailed view of the waterfall outcrop showing dykes, dikelets, and horizontal and oblique veinlets. (c) Sample of dikelet composed of coarse-grained alkali feldspar (Afs), quartz (Qtz), aegirine (Aeg), aegirine-augite (Agt) and a fine-grained equivalent of the same assemblage. (d) Sample of a veinlet cross-cutting marble showing a white and brownish reaction zone (skarn). (e) Sample of skarn composed of a light green fine-grained upper part and a coarse-grained lower part.



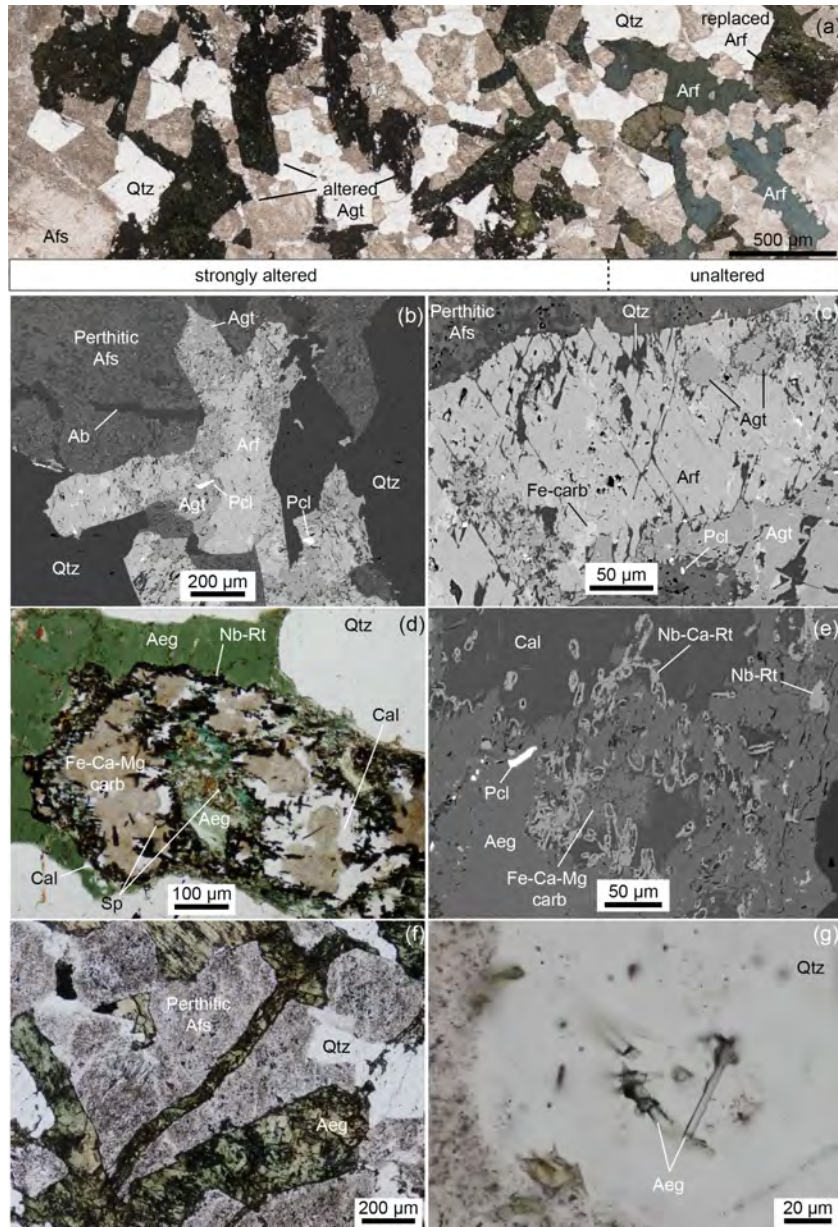


Figure 3 – Scanned thin section image (a), backscattered electron (BSE) images (b-c-e) and thin section photomicrograph (d-f-g) showing the textural relations and mineral paragenesis in granitic dykes. (a) Phenocrysts of alkali feldspar, quartz, arfvedsonite (Arf) and altered aegirine-augite. Arfvedsonite is partially or totally replaced by aegirine-augite. Most of aegirine-augite crystals are strongly altered. (b) Phenocrysts of perthitic alkali feldspar (perthitic Afs), albite (Ab), arfvedsonite, aegirine-augite and quartz. Grains of pyrochlore (Pcl) are included in aegirine-augite and arfvedsonite. (c) Close-up view of arfvedsonite replaced by aegirine-augite, quartz and Fe-carbonate (Fe-carb). (d) Arfvedsonite totally replaced by an association of Fe-Mg-Ca carbonates (Fe-Mg-Ca-carb), calcite (Cal), aegirine (Aeg), Nb-rich rutile (Nb-Rt) and sphalerite (Sp). (e) Close-up view of replaced arfvedsonite. (f) Veinlet of Na-pyroxene cutting a perthitic alkali feldspar. (g) Very small needles of aegirine (30µm) enclosed in a quartz grain.



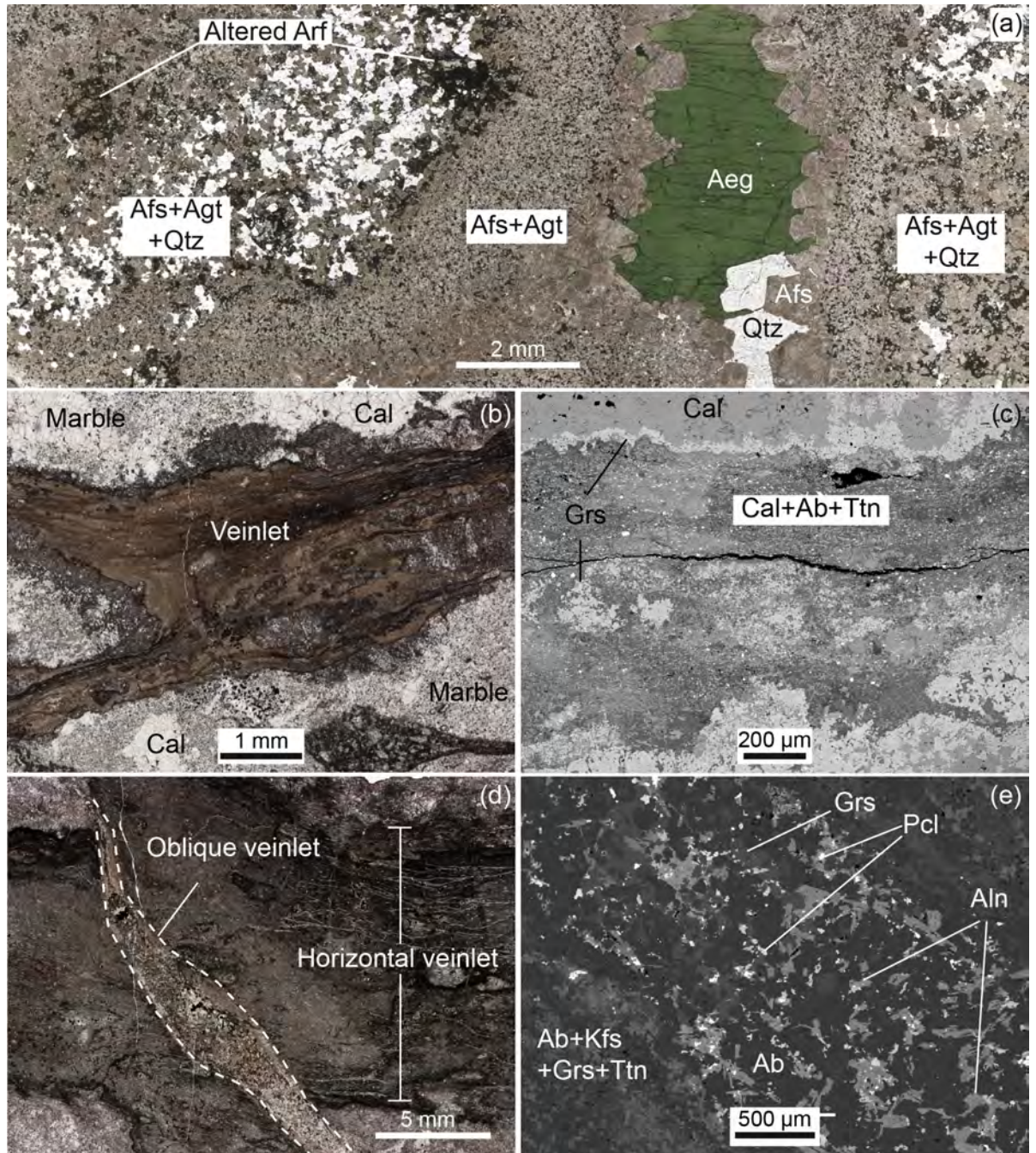


Figure 4 – Scanned thin section images (a-b-d) and BSE images (c-e) showing the mineralogy and textures of dikelets and veinlets. (a) Coarse-grained and fine-grained textures of dikelet. The coarse-grained central part is composed of phenocrysts of alkali feldspar, quartz and unaltered aegirine. The fine-grained part consists of alkali feldspar, altered aegirine-augite and quartz. (b) Fine-grained brownish horizontal veinlet cutting across the marble. (c) Close-up view of the fine-grained horizontal veinlet, which is composed of calcite, albite, titanite (Ttn) and grossular (Grs). The contact with the marble is indicated by a band of grossular. (d) An oblique veinlet cutting across a horizontal veinlet. (e) Close-up view of the oblique veinlet, which is composed of albite, grossular, pyrochlore and allanite-(Ce) (Aln).



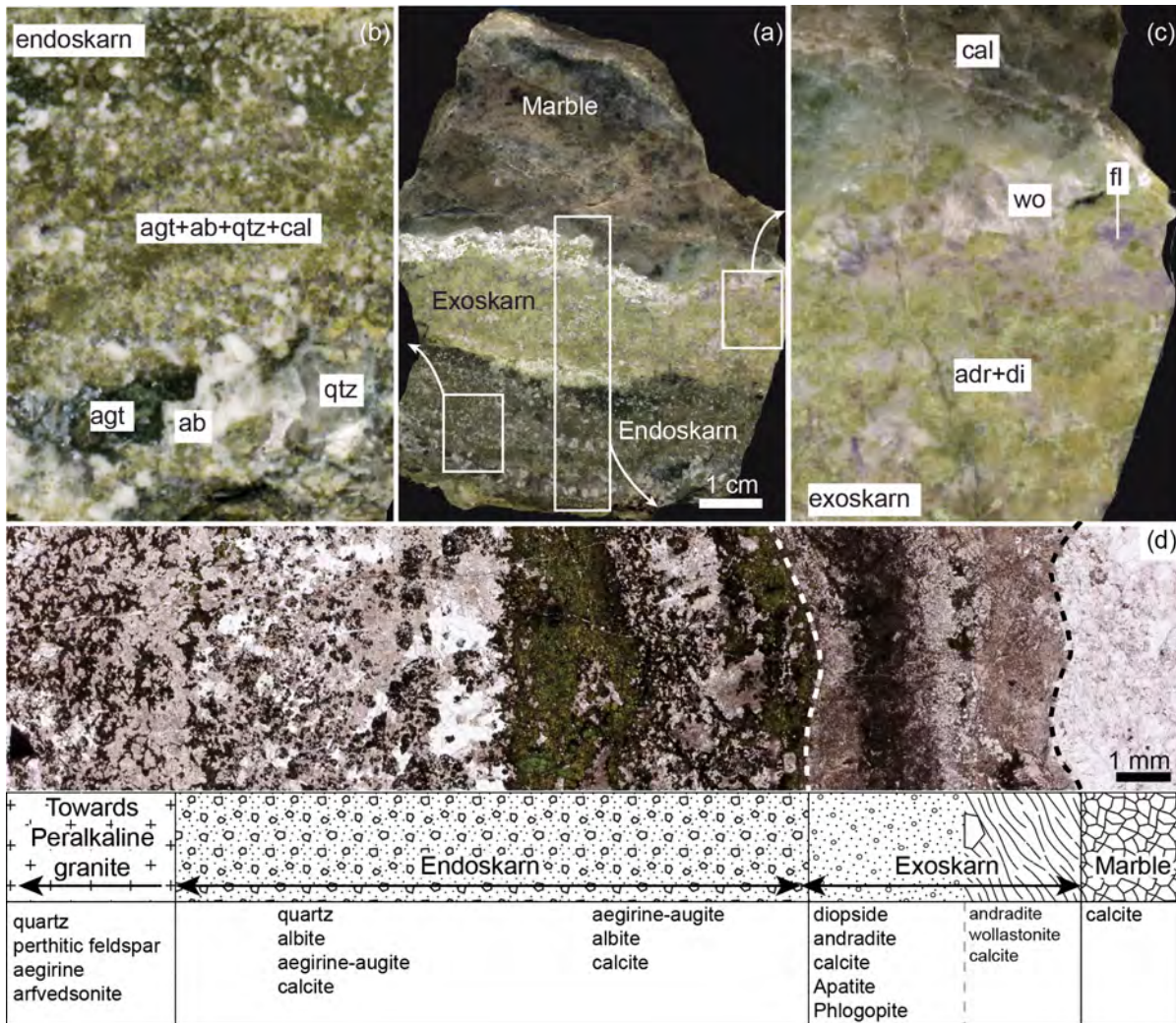


Figure 5 – Photograph (a-b-c) and scanned thin section (d) of a sample of the skarn. (a) The sample of the skarn displaying three distinct parts: (b) the endoskarn (lower part) consists mainly of albite, quartz and aegirine-augite; (c) the exoskarn (middle part) consists mainly of andradite (Adr), diopside (Di), wollastonite (Wo), calcite and fluorine (Fl). The upper part is the marble. (d) Mineralogical zonation in the endoskarn and exoskarn. The endoskarn is coarse-grained and has a band rich in aegirine augite at the contact with the exoskarn. The exoskarn is composed of thin fine-grained bands rich in diopside, andradite and wollastonite.



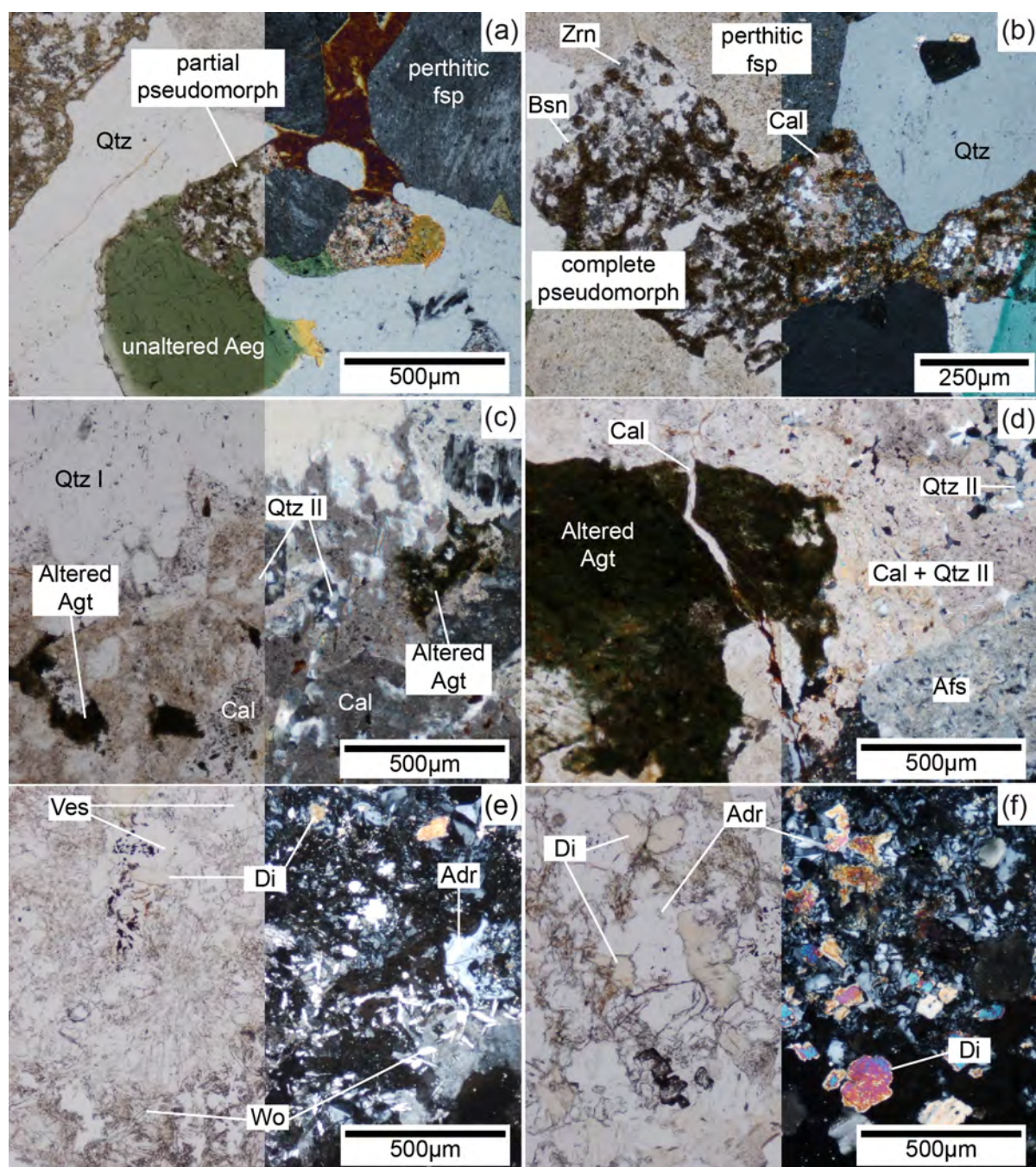


Figure 6 – Thin section photomicrographs of the endo- and exoskarn. (a) Partial and (b) complete pseudomorph of HFSE-rich minerals, quartz and calcite after aegirine. (c) Primary quartz (Qtz I) replaced by calcite and microcrystalline quartz (Qtz II) at the transition from the granite to the endoskarn. (d) Endoskarn composed of calcite, microcrystalline quartz, altered aegirine-augite and alkali feldspar showing a calcite veinlet cutting across an altered aegirine-augite crystal. (e and f) Exoskarn composed of fine-grained diopside, andradite, vesuvianite (Ves) and wollastonite.

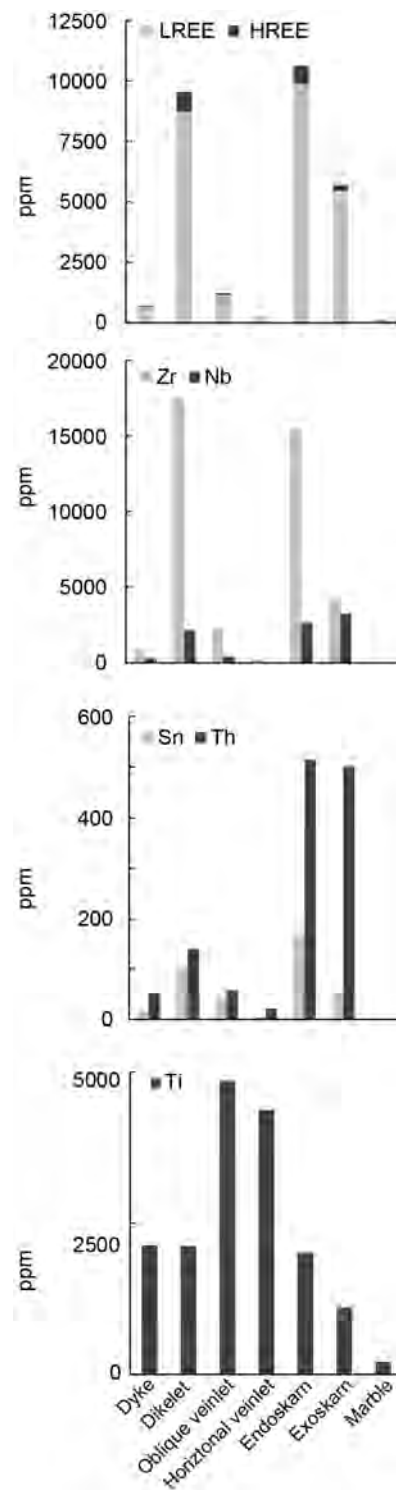


Figure 7 – Diagram showing the concentrations of selected major and minor elements in the different lithological units.

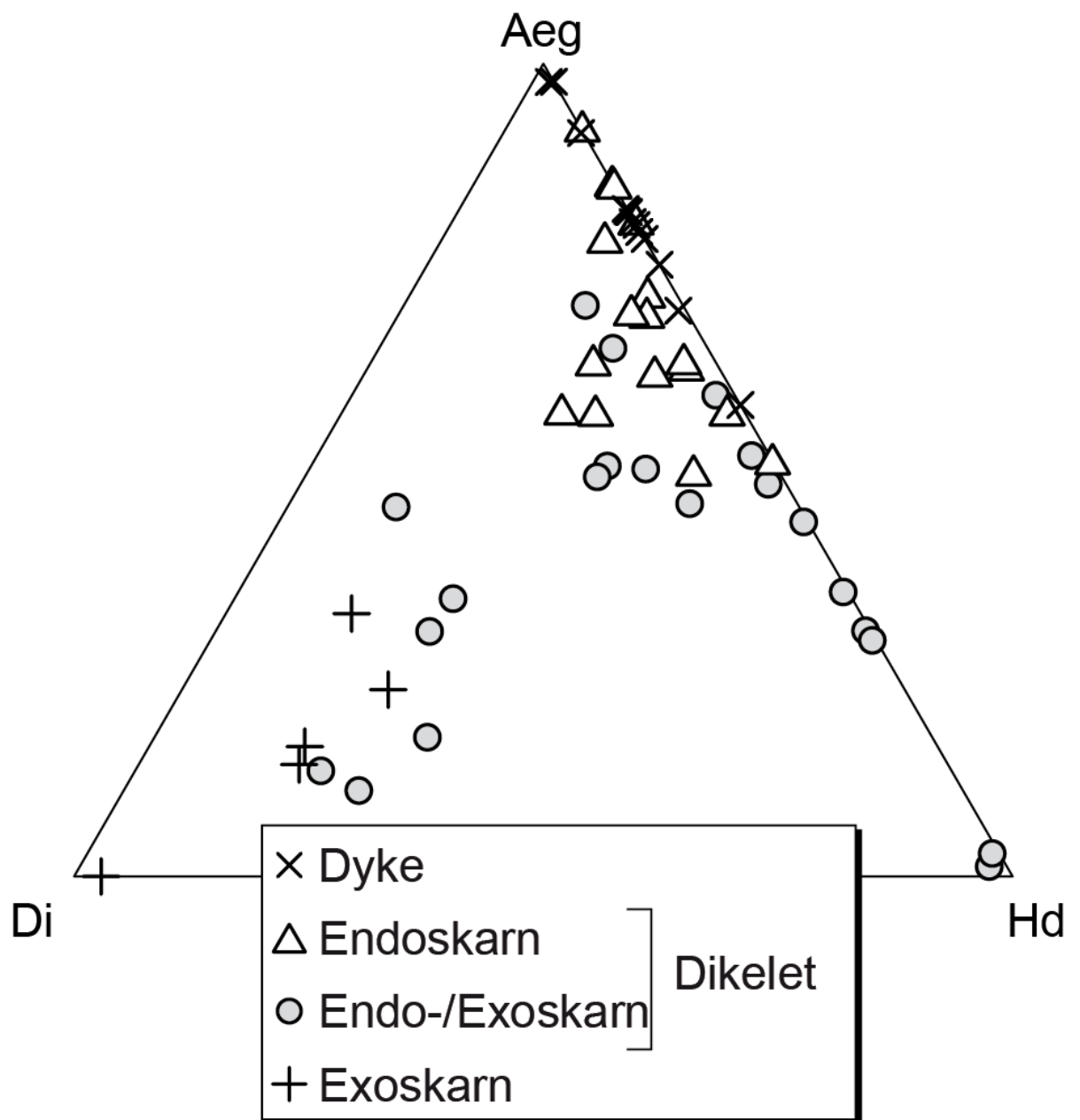


Figure 8 – Compositional variation of clinopyroxene in the different lithologies as a function of diopside (Di), aegirine (Aeg), hedenbergite (Hd) proportions.

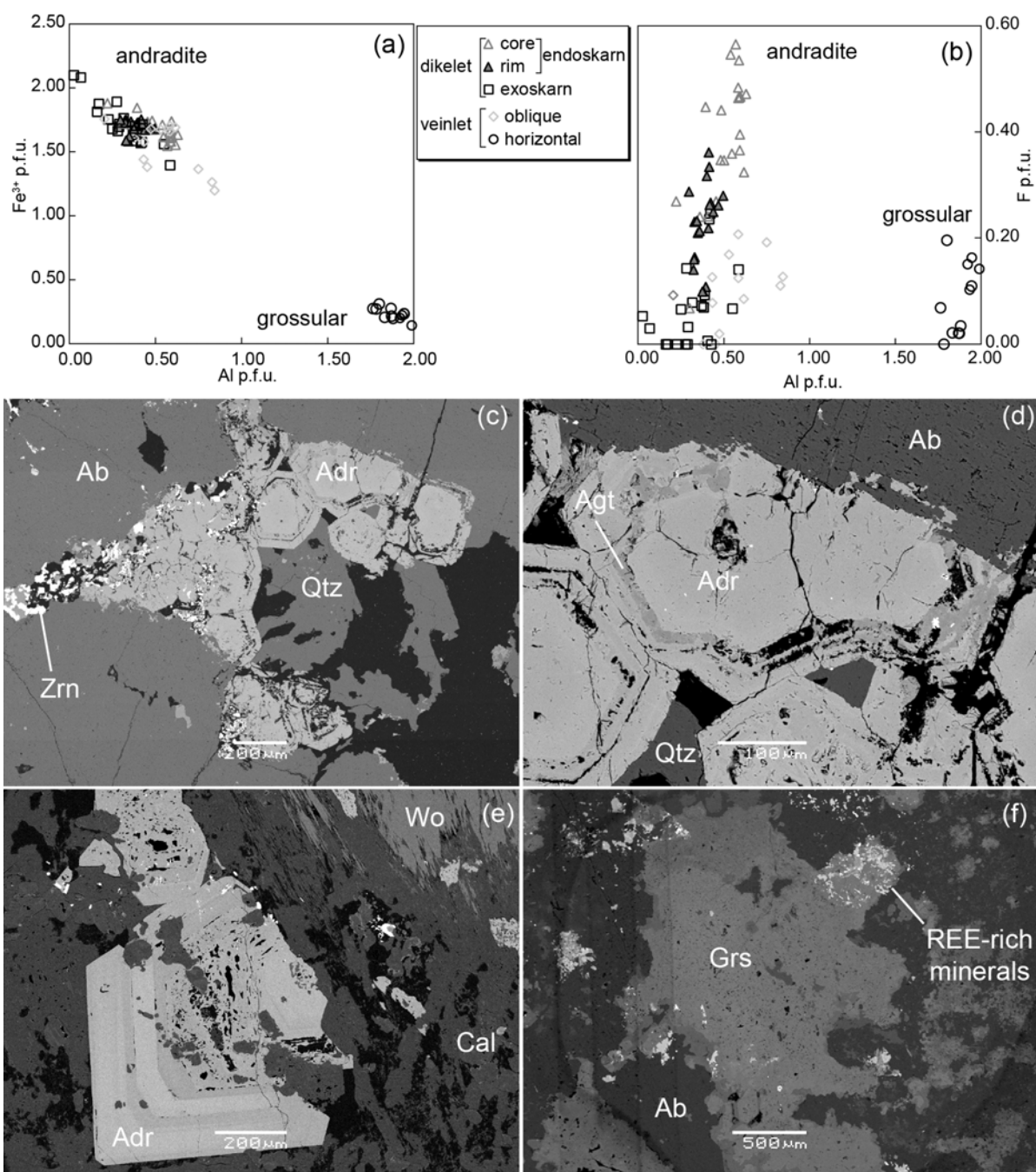


Figure 9 – Plots of (a)  $\text{Fe}^{3+}$  versus Al and (b) F versus Al for grandite in dykes dikelets and veinlets. (c and d) BSE images of zoned andradite in a dikelet associated with zircon (e) BSE images showing andradite in endoskarn displaying zonation due to variable proportions of Fe and Al. The bright zones are richer in Fe. (f) BSE image of grossular containing an aggregate of REE-rich minerals in a veinlet.



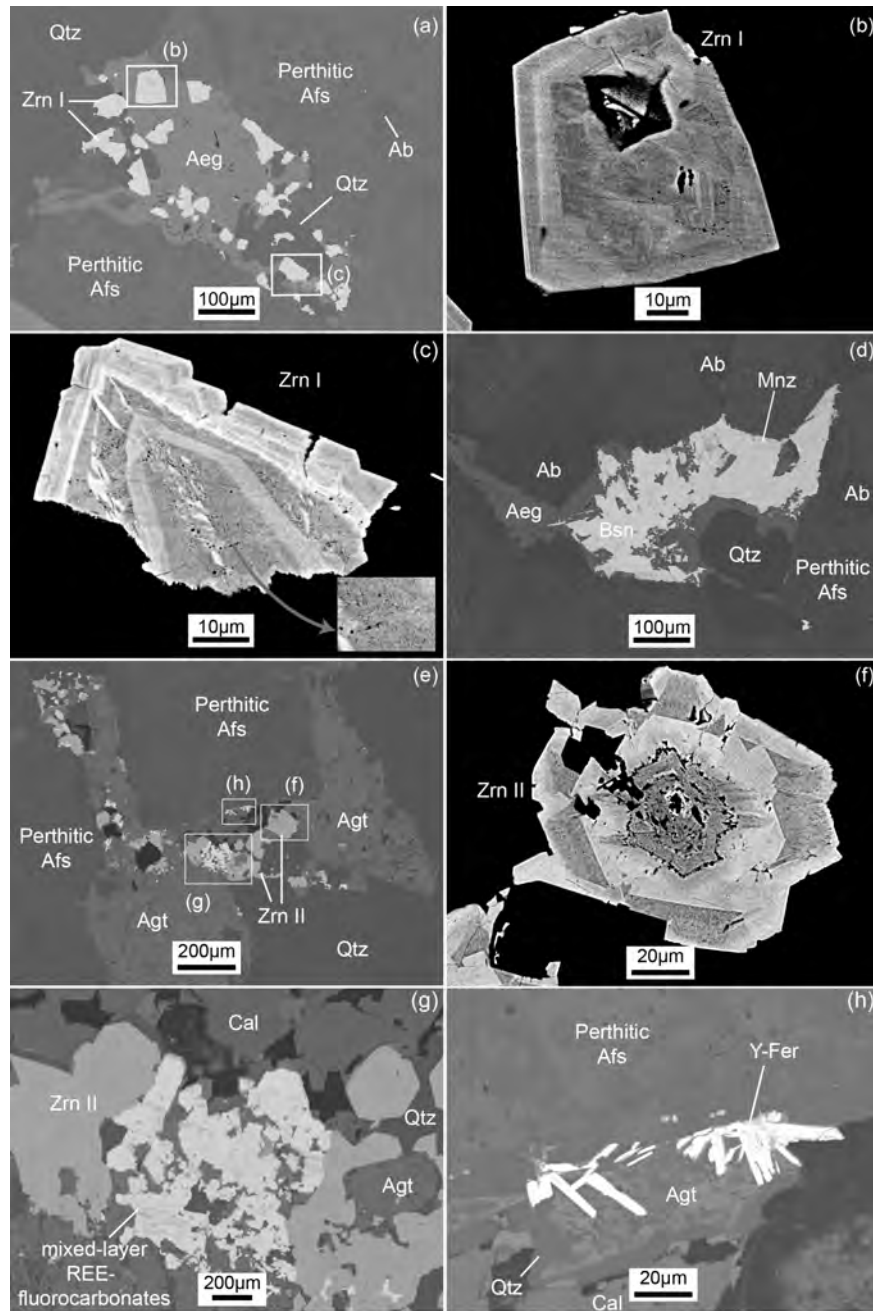


Figure 10 – BSE images of HFSE and REE mineralization in the dykes. (a) Subhedral and anhedral primary zircon (Zrn I) crystals in aegirine. The areas of the white boxes are shown in (b) and (c). (b) Close-up of a zoned primary zircon crystal. (c) Close-up of a primary zircon showing a zoned porous core and a non-porous zoned rim (d) Bastnäsite-(Ce) (Bsn) after monazite-(Ce) (Mnz). (e) Aggregate of rare-metal-rich minerals in altered aegirine augite consisting of secondary zircon (Zrn II), bastnäsite-(Ce), fergusonite-(Y), calcite and quartz. The areas of the white boxes are shown in (f), (g) and (h). (f) Close-up of a secondary zircon showing alternating spongy textured zones (low-BSE contrast) with pore-free parts (bright in BSE). (g) Interlayered REE-fluorocarbonates composed of dark-BSE layers of parisite-(Ce) and bright-BSE layers of bastnäsite-(Ce). (h) Small needles of fergusonite-(Y).

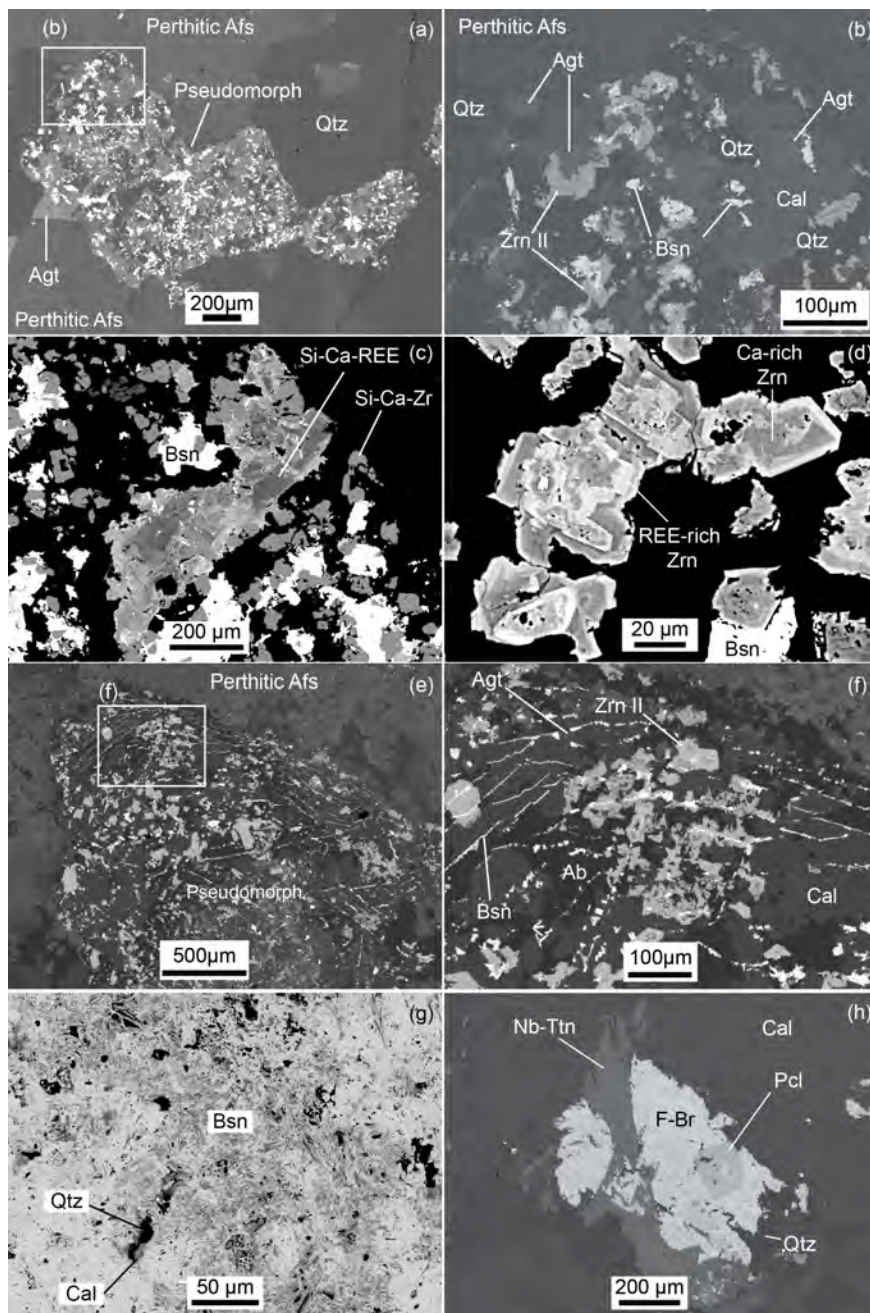


Figure 11 – BSE images of HFSE and REE mineralization in the endoskarn. (a) Pseudomorphs consisting of HFSE-rich minerals (bright phases) after aegirine-augite in endoskarn. (b) Close-up of a pseudomorph with a secondary assemblage of calcite, quartz, bastnäsite-(Ce), secondary zircon and remnants of aegirine-augite. (c) Pseudomorph containing an unidentified Si-Ca-REE phase displaying complex textures, a Si-Ca-Zr phase and bastnäsite-(Ce). (d) Close-up of secondary zircon with alternating REE-rich bright parts and Ca-rich dark parts. (e) Pseudomorph containing parallel networks of bright veinlets cutting across all other minerals. The veinlets are limited to the pseudomorph. (f) Close-up of bright veinlets filled with bastnäsite-(Ce) cutting across secondary zircon, albite and calcite. (g) Close-up of an aggregate of bastnäsite-(Ce) with typical rosette habit, associated with calcite and quartz. (h) Aggregate of Nb-rich titanite, fluorbritholite-(Ce) and fluorcalciopyrochlore.

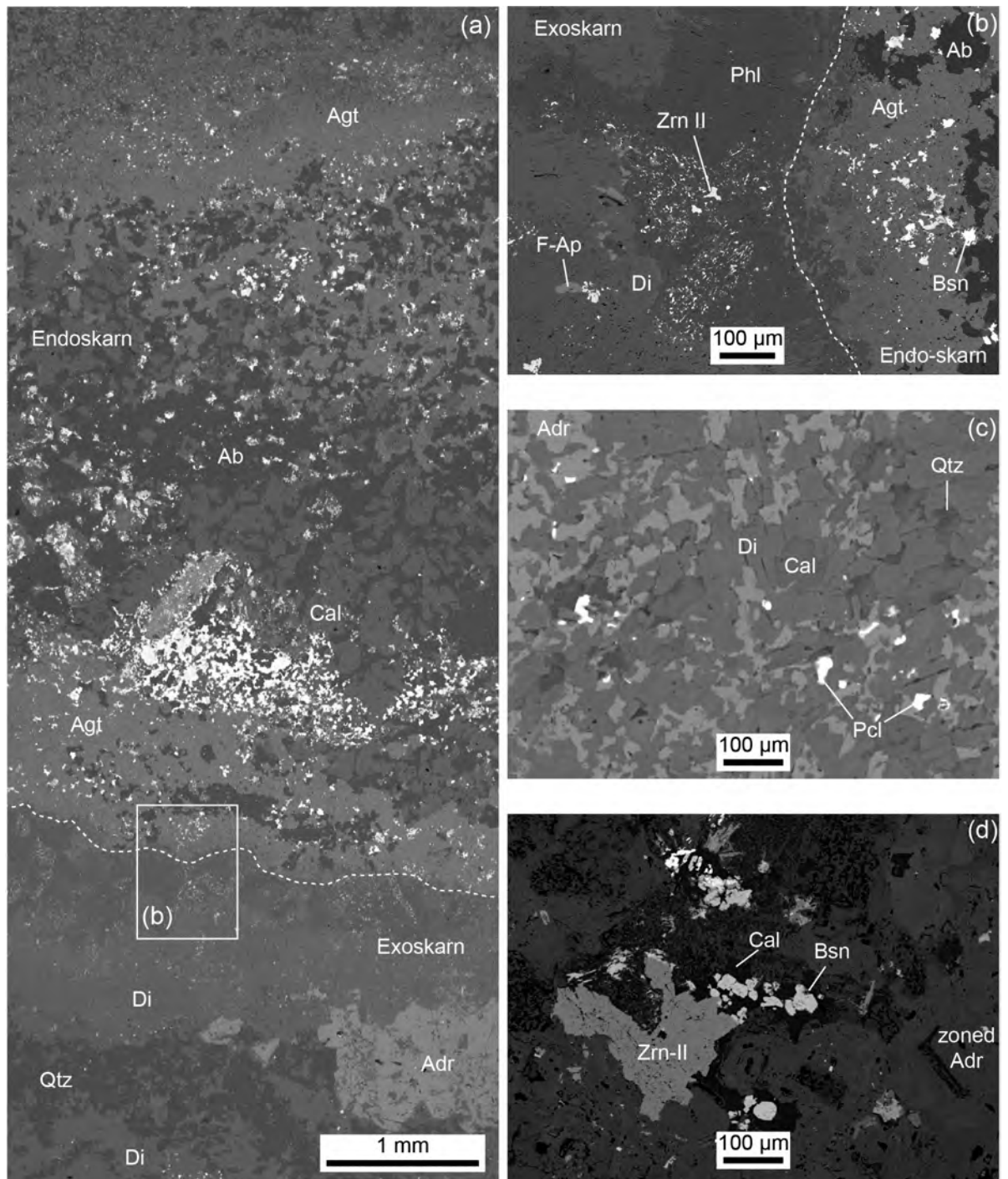


Figure 12 – BSE images of HFSE and REE mineralization in the exoskarn. (a) Contact between endo- and exoskarn marked by a drastic changes in mineralization texture and mineral proportions. (b) Transition from endo- to exoskarn marked by the disappearance of aegirine-augite and albite. (c) Close-up of the exoskarn consisting of fine-grained diopside, andradite, calcite, quartz and scarce pyrochlore. (d) Small disseminated grains of secondary zircon and bastnäsite-(Ce) in a matrix composed of calcite and andradite in the exoskarn.

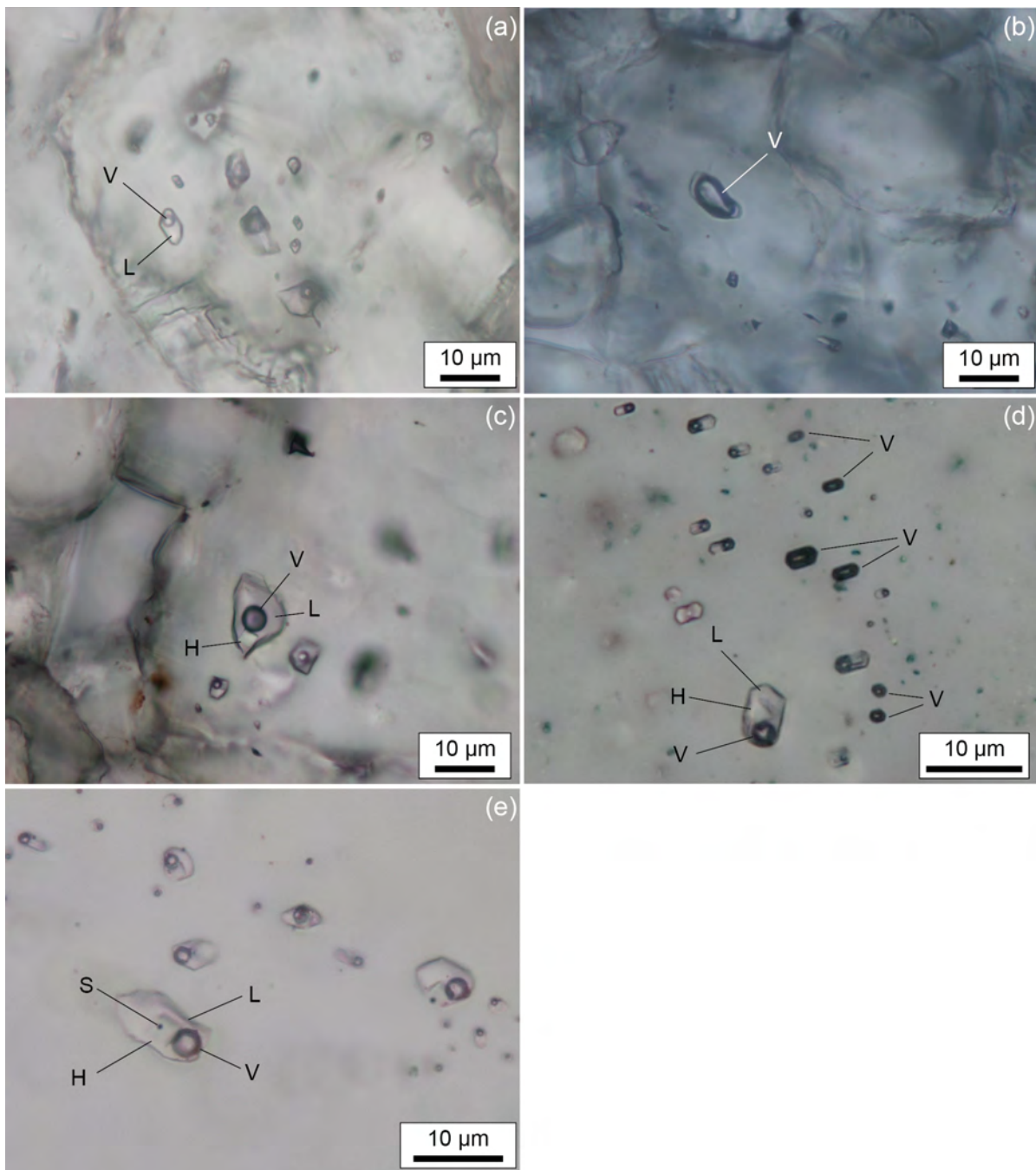


Figure 13 – Photomicrographs of the different types of fluid inclusions. (a) Liquid-rich (type L-V), (b) vapor-rich (type V) and (c) halite-bearing (type-L-V-H) fluid inclusions in diopside. (d) FIA in quartz showing both vapor-rich and halite-bearing fluid inclusions. (e) Halite bearing fluid inclusions in quartz with a small dark solid.



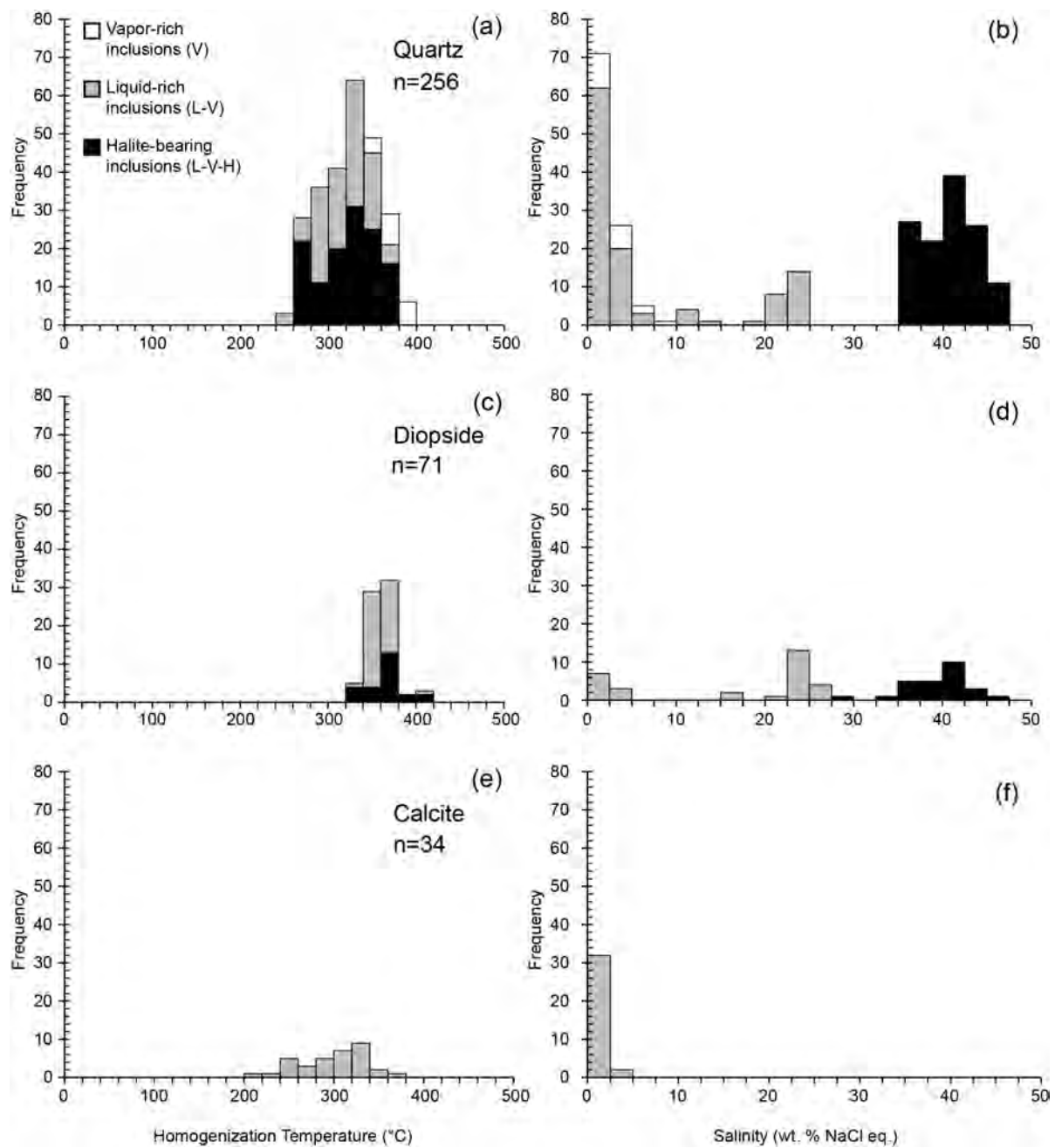


Figure 14 – Histograms of homogenization temperature for the three types of fluid inclusions in the different host minerals.



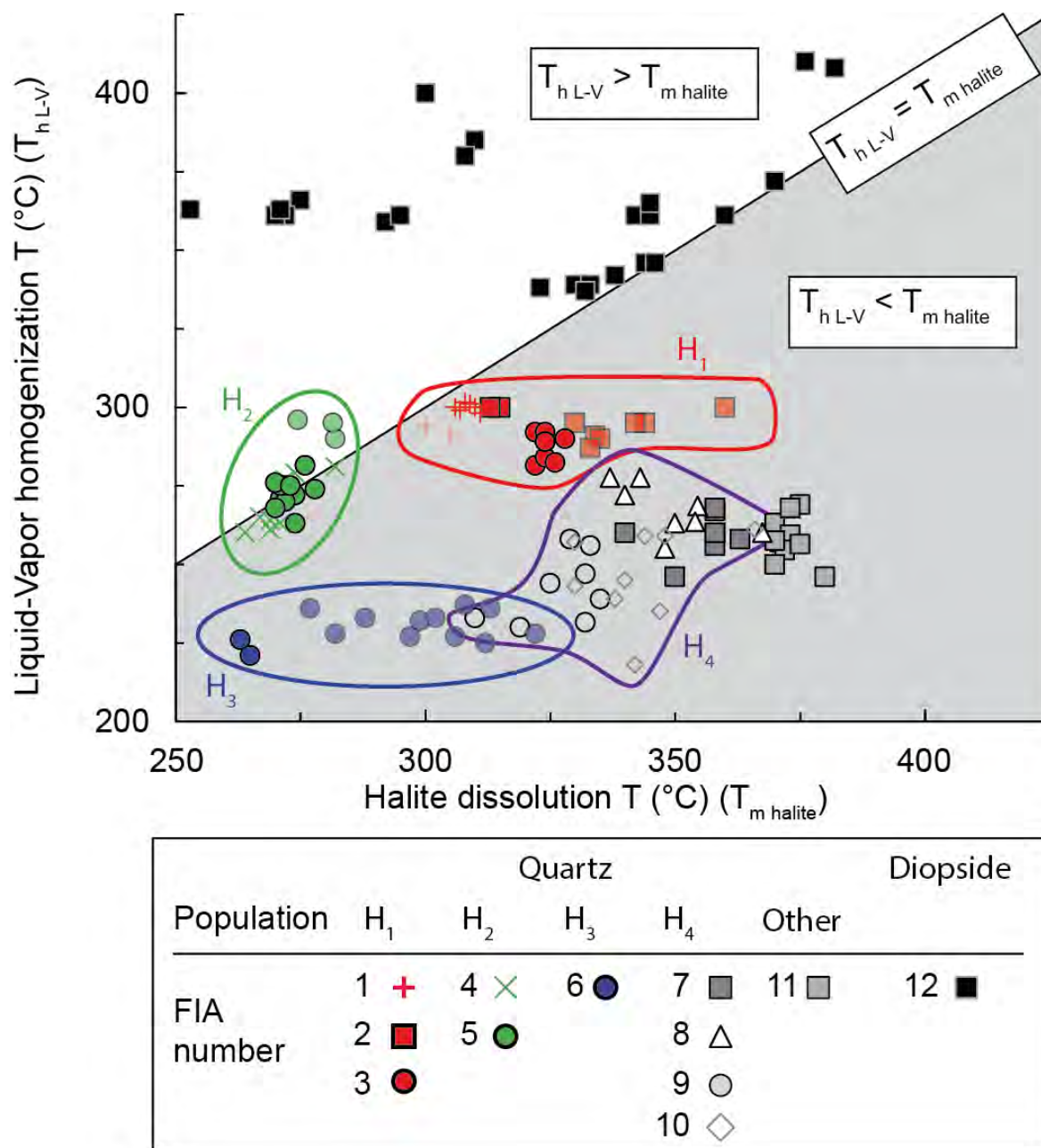


Figure 15 – Plot of liquid-vapor homogenization temperature ( $T_{hL-V}$ ) versus halite dissolution temperature ( $T_{m-halite}$ ) for the halite-bearing fluid inclusions (L-V-H) in quartz. Colored circles show the FIAs with similar  $T_h$ , salinity and mode of homogenization. See the text for further explanations.

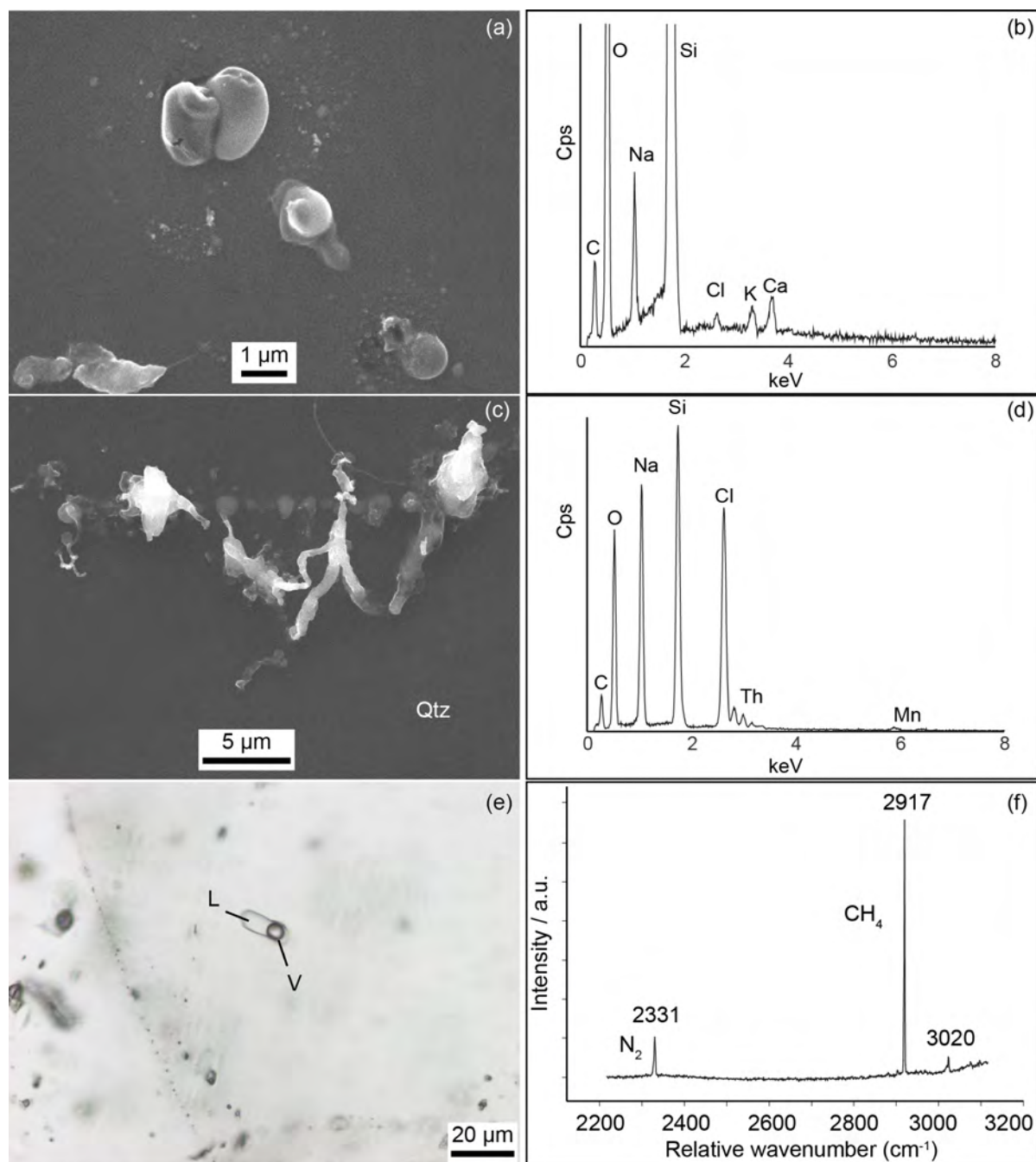


Figure 16 – (a+c) BSE image and (b+d) EDS spectra of decrepitates from fluid inclusions in skarn. (e) Photomicrograph of a liquid-rich fluid inclusion and (f) corresponding raman spectra of the vapor phase showing a little peak of methane.

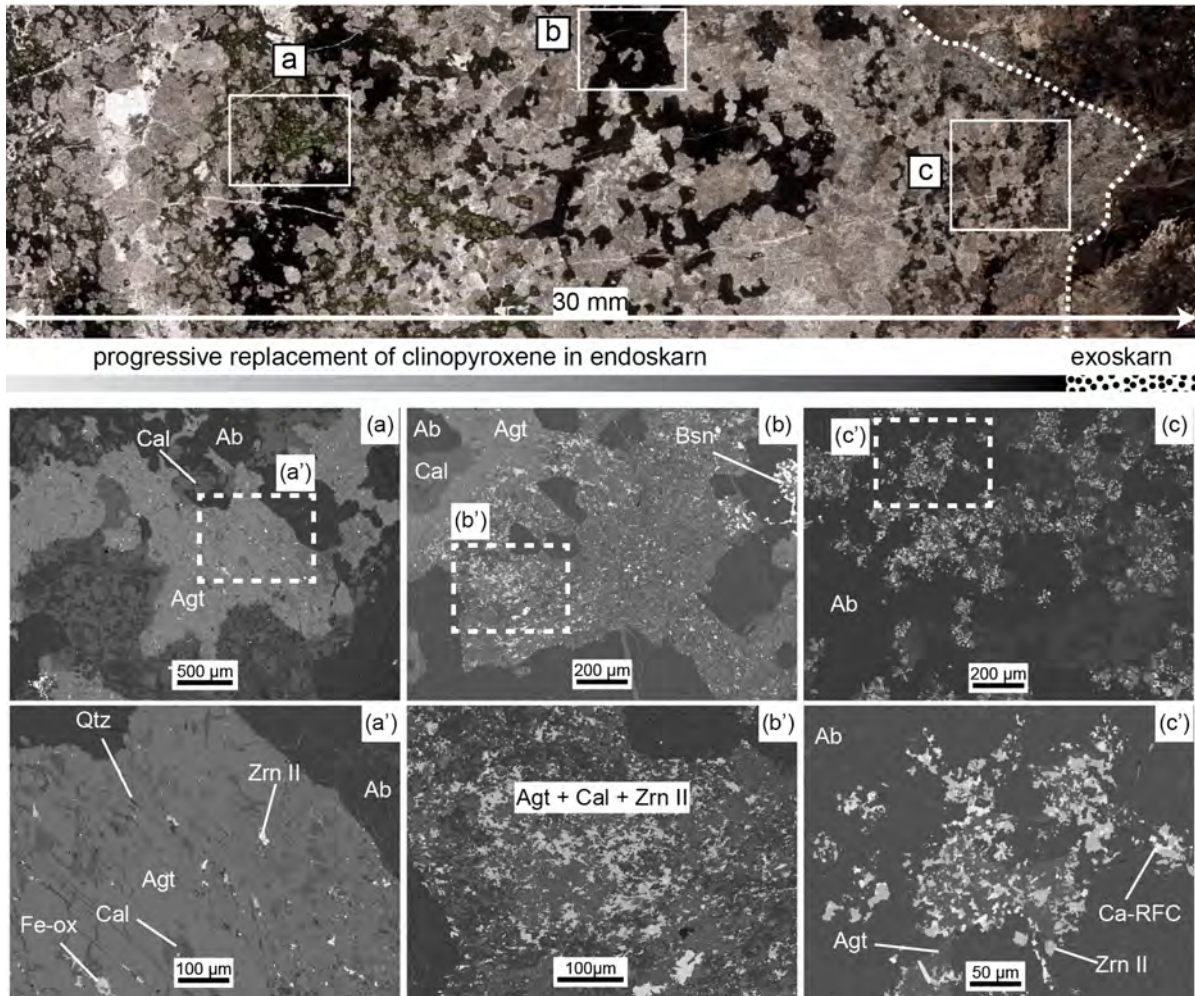


Figure 17 – The top image is a collage of thin section photomicrographs of the endo- and exoskarn contact showing the progressive replacement of clinopyroxene in endoskarn. Underneath, are BSE images showing details of the different replacement assemblages (located by the white boxes a, b and c).

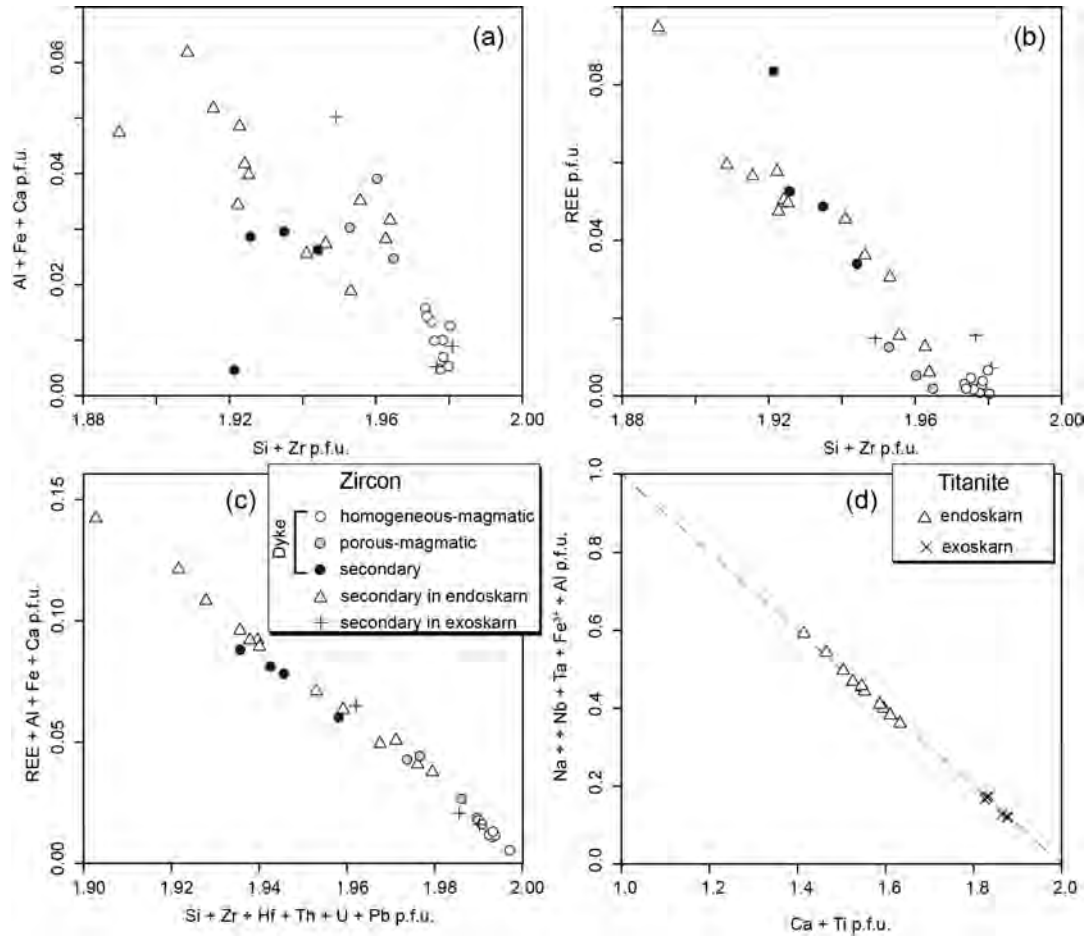


Figure 18 – (a to d) Zircon composition in terms of different element assemblages expressed in atoms per formula unit: (a) (Al + Fe<sup>3+</sup> + Ca) versus (Si + Zr), (b) REE versus (Si + Zr), and (c) (REE + Al + Fe + Ca) versus (Si + Zr + Hf + Th + U + Pb). (e) Titanite composition shown as a function of (Na + Nb + Ta + Fe<sup>3+</sup> + Al) versus (Ca + Ti). The straight line correspond to an ideal composition of Ca + Ti = 2 apfu.

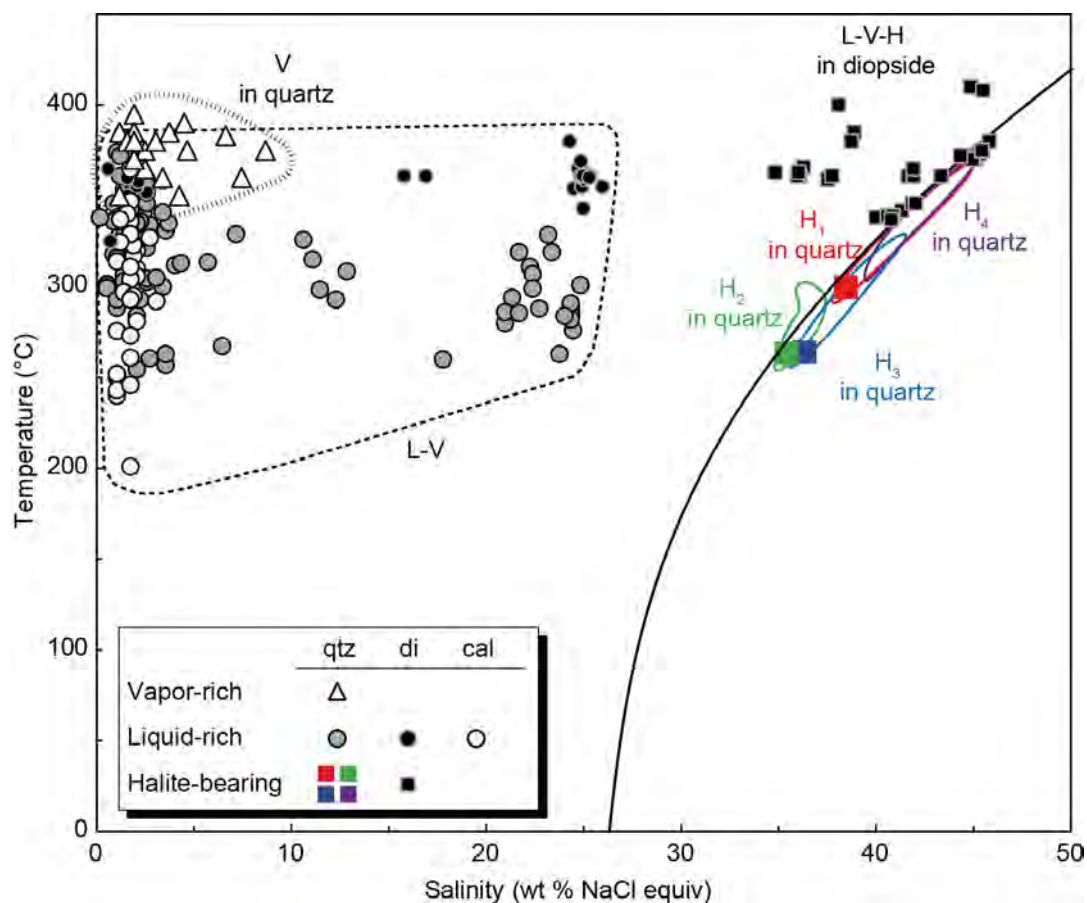


Figure 19 – Diagram showing homogenization temperature versus salinity of all the fluid inclusions studied. The black curve is the halite liquidus. The data of the four populations of L-V-H fluid inclusions in quartz are shown with the same color as in Figure 15. The two dashed lines circle the liquid-rich (L-V) and the vapor-rich (V) fluid inclusions.



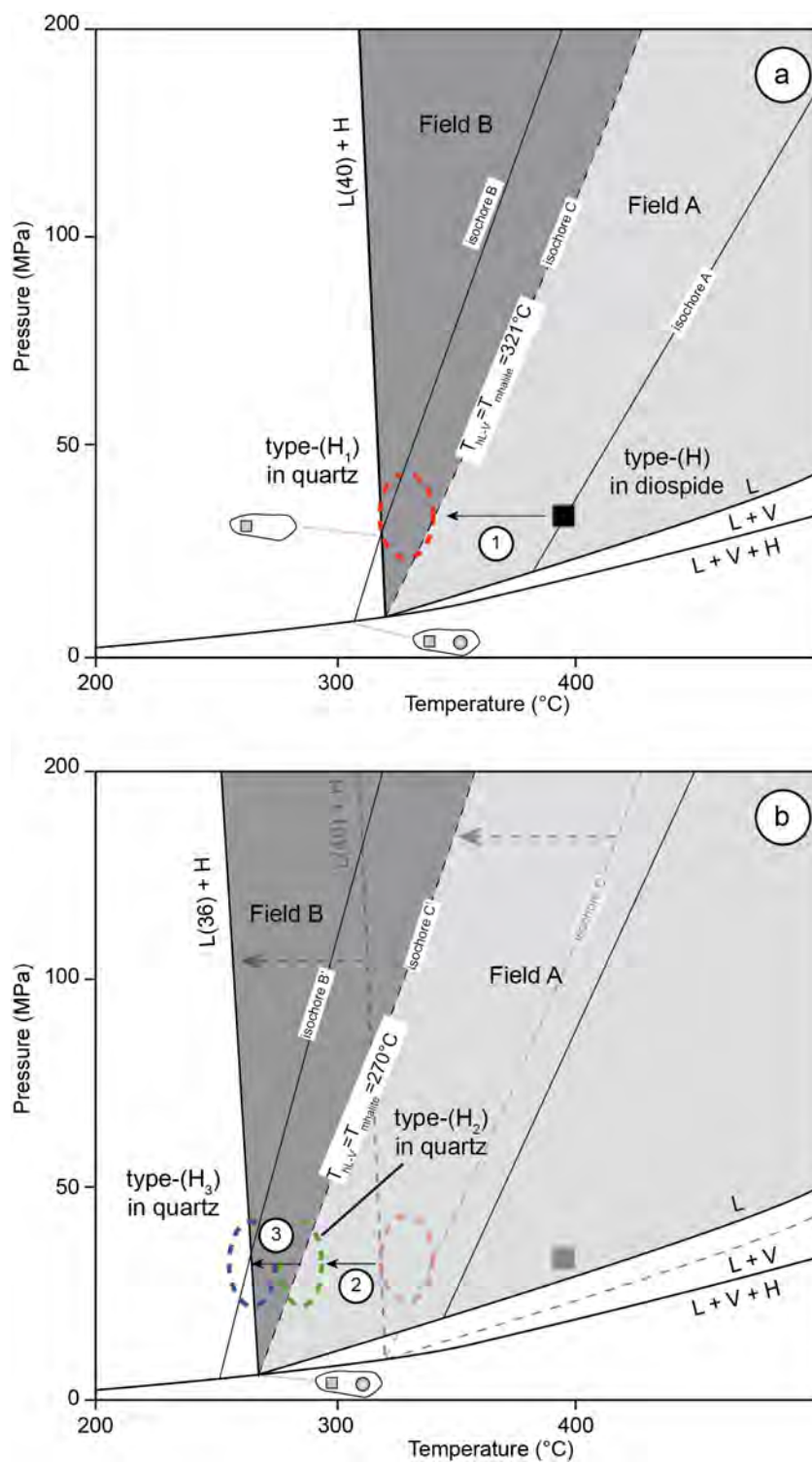


Figure 20 – Schematic diagram showing the PT path of the L-V-H type fluid inclusions in diopside and quartz for a salinity of 40 wt.% NaCl (a) and 36 wt.% NaCl equiv. (b). Phase boundaries and isochores are taken from Lecumberri Sanchez et al. (2012). See text for details.



Sample	AM-13	AM-22	T-129	AM-14	AM-15	AM-24	AM-16	AM-26	AM-27	T-130
Lithology	Dyke	Dyke	Dyke	Dikelet	Dikelet	Dikelet	Oblique Veinlet	Horizontal Veinlet	Horizontal Veinlet	Horizontal Veinlet
<i>wt. %</i>										
SiO <sub>2</sub>	69.60	67.90	66.61	66.50	64.20	67.00	44.50	43.30	28.00	27.17
TiO <sub>2</sub>	0.31	0.29	0.47	0.41	0.36	0.29	0.81	1.20	0.76	0.23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.14	7.95	7.71	8.86	8.67	6.87	15.75	21.10	12.55	3.54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.80	9.48	12.34	6.85	7.28	7.64	5.05	4.46	4.65	3.78
MnO	0.24	0.15	0.28	0.28	0.30	0.48	0.29	0.23	0.24	0.21
MgO	0.06	0.06	0.27	0.11	0.25	0.06	2.77	2.52	1.93	3.33
CaO	0.41	3.66	2.83	2.48	4.04	2.31	20.00	14.85	33.50	40.22
Na <sub>2</sub> O	4.62	4.03	3.72	3.82	4.01	3.96	4.21	5.16	0.35	0.73
K <sub>2</sub> O	3.90	3.58	2.76	4.40	4.16	4.40	1.15	2.32	1.70	0.86
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	b.d.	b.d.	0.04	0.06	0.04	0.02	0.12	0.29	0.33	0.03
LOI	1.30	2.90	n.a.	3.37	3.09	1.70	6.32	4.28	15.75	n.a.
Total	99.38	100.00	97.03	97.14	96.40	94.73	100.97	99.71	99.76	80.10
<i>ppm</i>										
F	2220	4950	n.a.	1080	970	540	6900	6640	2250	n.a.
Cl	b.d.	50	n.a.	80	b.d.	70	b.d.	60	b.d.	n.a.
Li	250	n.a.	n.a.	30	n.a.	1490	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Rb	359	380	304	446	475	566	184	439	312	30
Cs	1.92	2.75	1.66	3.21	2.88	4.79	28.60	25.30	20.20	0.62
Sr	16.3	33.6	40.8	167.0	178.5	246.0	199.0	204.0	278.0	152.0
Ba	86	25	116	86	121	261	599	857	785	34
Ga	41.0	40.9	36.5	50.7	49.4	50.4	28.4	28.2	17.8	8.4
Sn	14	15	25	75	84	158	44	7	4	5
Pb	44	6	9	169	436	191	22	35	59	18
La	132	210	178	2180	1750	2800	282	66	51	52
Ce	229	347	312	4020	3210	5260	540	123	89	56
Pr	24	38	31	414	329	542	59	12	9	7
Nd	74	118	102	1330	1040	1755	187	36	30	25
Sm	13	22	17	271	209	358	35	6	5	4
Eu	0.55	0.85	0.83	7.83	6.17	10.50	1.46	0.91	0.86	0.50
Gd	12.05	19.85	13.27	234.00	178.00	283.00	30.20	4.35	4.22	3.27
Tb	2.23	3.64	2.25	45.20	34.00	54.10	5.53	0.73	0.69	0.52
Dy	14.05	22.30	13.92	288.00	214.00	339.00	33.60	4.33	3.87	3.08
Ho	3.04	4.78	2.88	63.40	46.30	73.10	7.00	0.94	0.81	0.62
Er	9.57	14.55	9.15	196.00	143.50	225.00	20.60	2.94	2.56	1.68
Tm	1.58	2.33	1.49	30.40	22.00	34.70	3.15	0.50	0.40	0.23
Yb	10.85	14.70	10.97	180.50	130.00	210.00	18.65	3.37	2.55	1.45
Lu	1.76	2.20	1.82	25.10	17.90	29.20	2.55	0.53	0.41	0.22
Y	83.2	129.5	82.7	1655.0	1205.0	2020.0	201.0	25.3	24.2	17.6
U	8.3	11.3	12.4	26.5	37.3	41.8	26.4	7.3	3.9	1.9
Th	34.2	55.3	65.4	89.0	153.5	177.5	59.7	32.4	20.1	13.0

Table 1: Major and trace element analyses of dyke, dikelet, veinlet, endoskarn, exoskarn and marble from the waterfall outcrop (Fig.2).

Sample	AM-13	AM-22	T-129	AM-14	AM-15	AM-24	AM-16	AM-26	AM-27	T-130
Lithology	Dyke	Dyke	Dyke	Dikelet	Dikelet	Dikelet	Oblique Veinlet	Horizontal Veinlet	Horizontal Veinlet	Horizontal Veinlet
Zr	879	1130	735	15800	12000	24700	2290	344	197	199
Hf	26	33	30	435	341	610	63	10	6	7
Nb	239	295	302	2130	1830	2500	417	32	23	21
Ta	14	20	14	268	196	317	37	3	2	1
Cu	3	5	292	11	18	27	15	19	4	83
Ni	b.d.	b.d.	31	b.d.	1	b.d.	28	78	50	32
Zn	316	145	379	319	463	327	118	36	147	149
ΣLREE	484	756	655	8457	6722	11009	1135	247	190	148
ΣHREE	43	65	42	829	608	965	91	13	11	8
ΣREE	527	821	697	9285	7330	11974	1226	260	201	156
Peralkaline index	1.45	1.32	1.18	1.25	1.28	1.64	-	-	-	-
n.a.: not analyzed; b.d.: below detection limit.										

Table 1: Major and trace element analyses of dyke, dikelet, veinlet, endoskarn, exoskarn and marble from the waterfall outcrop (Fig.2).

Sample	T-121	T-132	T134b	AM 108b	T-122a	AM 108a	T-122b	AM-18
Lithology	Endoskarn	Endoskarn	Endoskarn	Endoskarn	Exoskarn	Exoskarn	Marble	Marble
<i>wt. %</i>								
SiO <sub>2</sub>	62.19	60.90	54.94	52.70	40.72	43.15	6.38	2.01
TiO <sub>2</sub>	0.40	0.30	0.26	0.38	0.16	0.21	0.03	0.04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.07	4.79	6.75	7.92	1.98	2.20	0.21	0.59
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.34	8.48	6.12	9.27	8.21	10.93	2.66	1.33
MnO	0.48	0.62	0.33	0.27	0.82	0.34	0.12	0.05
MgO	1.30	0.17	0.35	0.22	9.17	5.60	4.29	1.64
CaO	6.98	12.60	14.60	10.72	31.28	30.28	49.69	51.30
Na <sub>2</sub> O	6.49	4.43	4.65	7.19	0.55	0.13	0.44	0.02
K <sub>2</sub> O	0.85	0.19	0.86	0.16	0.85	0.33	0.85	0.07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.07	0.04	0.18	0.07	0.13	0.12	0.03	0.05
LOI	n.a.	5.57	n.a.	8.47	n.a.	4.13	n.a.	42.27
Total	94.17	98.09	89.03	97.38	93.87	97.41	64.70	99.34
<i>ppm</i>								
F	670	n.a.	640	760	1180	4310	n.a.	n.a.
Cl	140	n.a.	80	130	260	260	n.a.	1
Li	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Rb	6	12	11	13	40	21	147	10
Cs	0.36	0.25	0.57	0.88	4.14	0.56	21.45	0.28
Sr	254.0	101.6	168.7	136.6	268.1	104.6	989.2	401.1
Ba	60	45	23	37	112	45	2457	17
Ga	0.0	29.8	34.4	50.6	15.1	20.9	1.1	1.3
Sn	183	222	122	145	72	51	1	1
Pb	140	17	36	23	176	13	19	13
La	2686	3405	3284	1112	2282	830	65	5
Ce	5034	6136	5533	1973	3811	1441	73	7
Pr	519	601	533	216	342	168	6	1
Nd	1813	2016	1749	705	1006	566	17	3
Sm	364	354	300	126	142	107	2	1
Eu	10.72	10.91	9.16	3.95	4.06	3.45	0.22	0.10
Gd	315.58	280.57	249.97	116.30	88.92	98.25	1.53	0.55
Tb	58.52	50.84	44.89	21.24	15.02	17.28	0.24	0.08
Dy	375.06	322.26	287.38	136.50	93.26	107.20	1.36	0.49
Ho	77.91	66.97	61.30	29.22	17.08	21.39	0.28	0.10
Er	225.99	197.21	179.13	89.08	46.06	61.50	0.68	0.27
Tm	31.59	28.56	26.40	13.82	6.63	9.04	0.08	0.04
Yb	184.20	175.49	161.22	91.07	39.15	57.16	0.48	0.25
Lu	22.64	23.36	20.76	13.17	4.79	7.62	0.06	0.04
Y	1950.7	1811.5	1574.1	833.8	475.7	700.7	12.5	3.9
U	219.4	101.4	123.9	43.2	225.5	74.1	0.4	0.5
Th	1102.5	437.0	404.9	110.2	519.2	480.9	3.2	0.8

Table 1: Major and trace element analyses of dyke, dikelet, veinlet, endoskarn, exoskarn and marble from the waterfall outcrop (Fig:2).



Sample	T-121	T-132	T134b	AM 108b	T-122a	AM 108a	T-122b	AM-18
Lithology	Endoskarn	Endoskarn	Endoskarn	Endoskarn	Exoskarn	Exoskarn	Marble	Marble
Zr	13967	21576	13136	13460	3523	4811	38	13
Hf	387	631	399	320	90	87	1	b.d.
Nb	3461	3021	3102	1015	5234	1251	6	3
Ta	343	315	237	158	179	115	b.d.	b.d.
Cu	108	20	207	b.d.	144	34	65	b.d.
Ni	12	16	14	b.d.	16	14	23	9
Zn	630	407	170	255	2018	248	92	96
$\Sigma$ LREE	10742	12804	11657	4252	7675	3214	165	17
$\Sigma$ HREE	976	865	781	394	222	281	3	1
$\Sigma$ REE	11718	13669	12438	4646	7897	3495	168	18
Peralkaline index	-	-	-	-	-	-	-	-
n.a.: not analyzed; b.d.: below detection limit.								

Table 1: Major and trace element analyses of dyke, dikelet, veinlet, endoskarn, exoskarn and marble from the waterfall outcrop (Fig.2).



Lithology Mineral	Dyke Adr-core	Dyke Adr-rim	Exoskarn Adr	O-veinlet Adr	O-veinlet Adr	H-veinlet Grs
SiO <sub>2</sub>	34.13	35.27	35.69	36.30	34.95	38.96
TiO <sub>2</sub>	b.d.	0.21	b.d.	0.56	b.d.	0.34
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.95	3.30	1.75	4.50	5.43	19.71
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	0.07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)	23.24	26.58	29.14	25.68	24.50	4.32
FeO(c)	0.00	0.00	0.00	1.46	0.00	0.00
MnO	0.11	0.31	0.03	0.29	0.47	0.37
MgO	b.d.	b.d.	0.11	b.d.	b.d.	b.d.
CaO	34.10	33.23	33.64	32.75	33.85	36.61
F	2.02	0.60	b.d.	0.30	0.64	0.28
Total	99.54	99.49	100.36	101.84	99.84	100.66
F=O	0.85	0.25	-	0.13	0.27	0.12
Total	98.69	99.24	100.36	101.71	99.57	100.54
Formulae based on 12 oxygens						
Si	2.866	2.962	2.976	2.963	2.898	2.960
Ti	-	0.013	-	0.034	-	0.019
Al	0.589	0.326	0.172	0.433	0.530	1.765
Cr	-	-	-	-	-	0.004
Fe <sup>3+</sup>	1.676	1.729	1.875	1.578	1.675	0.273
Fe <sup>2+</sup>	-	-	-	0.099	-	-
Mn	0.008	0.022	0.002	0.020	0.033	0.024
Mg	-	-	0.013	-	-	-
Ca	3.067	2.990	3.005	2.864	3.007	2.980
Mol% end members						
Grossular	26	16	8	22	24	86
Andradite	74	84	92	78	76	13

(c): calculated; b.d.: below detection limit

Table 3 – Representative analyses of garnet.

Lithologie	dyke		dyke		dyke		dyke		dikelet endoskarn pseudomorph
Type	late-magmatic zircon		late-magmatic zircon		secondary zircon		secondary zircon		secondary zircon
Texture	homogeneous (Fig. 10b)		porous (Fig. 10c)		porous (Fig. 10f)		bright BSE (Fig. 10f)		zoned (Fig. 11d)
Analyses	5	$\sigma$	1		4	$\sigma$	1		13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	b.d.		b.d.		b.d.		b.d.		b.d.
SiO <sub>2</sub>	32.21	0.15	33.03		31.34	0.41	31.43		28.52-32.46
ZrO <sub>2</sub>	63.34	0.61	59.78		55.05	0.88	56.35		49.55-60.79
HfO <sub>2</sub>	1.42	0.04	1.10		1.19	0.15	1.28		1.00-1.61
ThO <sub>2</sub>	0.21	0.20	0.65		0.07	0.05	0.04		0.00-0.48
UO <sub>2</sub>	0.26	0.19	0.39		b.d.		0.14		0.00-0.24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.		0.08		0.33	0.03	b.d.		0.00-0.44
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.61	0.26	0.57		0.71	0.12	0.28		0.28-0.62
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.		b.d.		0.92	0.34	0.42		0.00-2.18
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.		b.d.		0.26	0.08	0.78		0.00-0.65
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.		b.d.		0.18	0.16	0.64		0.00-0.71
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.		b.d.		0.19	0.14	0.18		0.00-0.29
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.		b.d.		b.d.		0.31		0.00-0.31
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.		b.d.		1.47	0.23	3.37		0.26-3.46
CaO	b.d.		0.45		0.18	0.02	b.d.		0.22-0.90
PbO	b.d.		0.25		b.d.		0.14		0.00-0.24
Total	98.33	0.55	96.48		92.06	1.48	95.34		87.03-97.84
Formulae based on 6 oxygens									
P	-		-		-		-		-
Si	1.009	0.005	1.044		1.042	0.004	1.025		1.019-1.091
Zr	0.967	0.005	0.921		0.893	0.006	0.896		0.818-0.937
Hf	0.013	0.000	0.010		0.011	0.001	0.012		0.010-0.015
Th	0.002	0.001	0.005		0.001	0.000	0.000		0.000-0.004
U	0.002	0.001	0.003		-		0.001		0.000-0.002
Al	-		0.003		0.013	0.001	-		0.000-0.017
Fe	0.007	0.003	0.007		0.009	0.002	0.003		0.004-0.021
Ce	-		-		0.011	0.004	0.005		0.000-0.027
Gd	-		-		0.003	0.001	0.008		0.000-0.008
Dy	-		-		0.002	0.002	0.007		0.000-0.007
Er	-		-		0.002	0.001	0.002		0.000-0.003
Yb	-		-		-		0.003		0.000-0.003
Y	-		-		0.026	0.004	0.059		0.004-0.066
Ca	-		0.015		0.006	0.001	-		0.008-0.035
Pb	-		0.002		-		0.001		0.000-0.002

b.d.: below detection; n.a.: not analyzed

Table 4 – Representative analyses of zircon and pyrochlore in the different lithologies.

	Lithologie		dyke		endoskarn		veinlet	
	Type		late-magmatic pyrochlore (Fig. 3b)		hydrothermal pyrochlore (Fig. 11h)		hydrothermal pyrochlore (Fig. 4e)	
	Texture							
	Analyses		2	$\sigma$	3	$\sigma$	2	$\sigma$
A site	Nb2O5		51.21	0.26	60.83	0.44	73.10	3.89
	Ta2O5		2.94	0.04	0.89	0.05	1.40	0.14
	SiO2		0.09	0.06	0.11	0.04	0.17	0.02
	TiO2		4.27	0.10	5.49	0.28	0.55	0.12
	ThO2		0.28	0.11	0.69	0.24	0.25	0.21
	UO2		2.52	0.02	0.77	0.43	0.15	0.08
	Fe2O3		0.79	0.05	b.d.	-	0.62	0.16
	Y2O3		0.10	0.01	0.16	0.08	0.56	0.08
	La2O3		3.92	0.08	2.36	0.07	0.29	0.07
	Ce2O3		6.56	0.13	6.38	0.02	0.69	0.17
	Pr2O3		0.76	0.11	0.93	0.20	0.10	0.11
	Nd2O3		1.88	0.07	2.58	0.16	0.40	0.10
	Sm2O3		0.17	0.08	0.37	0.41	0.03	0.04
	CaO		7.74	0.04	11.96	0.51	15.83	0.46
	PbO		n.a.	-	0.08	0.14	b.d.	-
	Na2O		6.94	0.15	5.38	0.09	0.01	0.01
	F		5.14	0.07	n.a.	-	n.a.	-
	Sum		95.32	0.97	98.98	1.01	94.15	3.73
	O=F		2.17	0.03	-	-	-	-
	Total		93.16	1.01	98.98	1.01	94.15	3.73
	Formulae based on B-site = 2 cations							
	Na		0.990	0.023	0.655	0.016	0.001	0.001
	Ca		0.611	0.002	0.804	0.027	1.003	0.022
	Fe		0.048	0.003	-	-	0.031	0.010
	Y		0.004	0.001	0.005	0.003	0.018	0.002
	La		0.107	0.002	0.055	0.001	0.006	0.002
	Ce		0.177	0.003	0.146	0.002	0.015	0.004
	Pr		0.021	0.003	0.021	0.005	0.002	0.002
	Nd		0.050	0.002	0.058	0.004	0.009	0.003
	Sm		0.004	0.002	0.008	0.009	0.001	0.001
	Th		0.005	0.002	0.010	0.003	0.003	0.003
	U		0.041	0.000	0.011	0.006	0.002	0.001
	Pb		-	-	0.001	0.002	-	-
B site	Nb		1.705	0.005	1.726	0.009	1.953	0.005
	Ta		0.059	0.001	0.015	0.001	0.022	0.001
	Si		0.007	0.005	0.007	0.002	0.010	0.002
	Ti		0.236	0.006	0.259	0.010	0.025	0.006
	B sum		2.007		2.007		2.010	
	F		1.197	0.018	-	-	-	-

Table 4 – Representative analyses of zircon and pyrochlore in the different lithologies.



Lithology	dyke	endoskarn		endoskarn		exoskarn		endoskarn		exoskarn					
Mineral	Bastnäsite-(Ce) after monazite-(Ce)	Bastnäsite-(Ce) in pseudomorph	Niobian titanite	titanite	Si-Ca-REE fluorocarbonate in pseudomorph	Ca-F- zirconosilicate									
Analyses	3	σ	8	σ	7	σ	7	σ	7	σ					
SiO <sub>2</sub>	0.43	0.27	0.15	0.06	Tb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.56	0.07	0.66	0.11	SiO <sub>2</sub>	20.74	0.74	SiO <sub>2</sub>	26.43	1.29
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.92	1.01	24.02	1.94	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14.31	2.74	2.69	0.98	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.05	ZrO <sub>2</sub>	46.72	2.20
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.36	0.67	36.66	0.45	SiO <sub>2</sub>	28.57	0.29	30.34	0.25	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.17	1.05	HfO <sub>2</sub>	0.95	0.15
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.15	0.22	2.97	0.35	TiO <sub>2</sub>	28.97	1.96	36.55	0.92	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.36	0.75	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.52	0.28
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.07	0.28	8.03	1.27	ZrO <sub>2</sub>	0.76	0.30	0.14	0.13	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.61	0.44	FeO	1.86	1.27
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.13	0.07	0.54	0.32	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	-	0.19	0.05	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.08	0.49	CaO	11.91	2.22
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.92	0.03	0.09	0.09	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.26	0.30	2.36	0.37	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.89	0.27	F	8.78	1.75
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.64	0.16	0.12	0.06	CaO	21.38	0.93	26.77	0.54	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.74	0.46	Total	98.62	1.50
FeO	0.52	0.89	0.19	0.18	Nb <sub>2</sub> O	3.01	0.43	0.59	0.13	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.54	0.34			
CaO	4.59	0.51	1.14	0.91	F	0.27	0.25	0.74	0.31	FeO	2.45	0.82			
F	9.65	0.19	8.85	0.24	Sum	99.08	0.71	101.03	0.67	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.27	0.17			
CO <sub>2</sub> (c)	20.05	0.58	20.11	0.38	F=O	0.11	0.10	0.30	0.13	CaO	11.90	0.60			
Sum	101.44	0.55	102.88	1.77	Total	98.97	0.66	100.72	0.61	F	2.87	0.72			
F=O	4.82	0.10	4.42	0.12	Formulae based on Σ cations = 3					Total	95.46	0.33			
Total	96.62	0.55	98.45	1.75	Ta	0.01	0.00	0.01	0.00						
Formulae based on Σ cations = 1															
Si	0.01	0.01	0.01	0.00	Nb	0.22	0.04	0.04	0.01						
La	0.23	0.02	0.32	0.02	Si	0.98	0.01	1.00	0.01						
Ce	0.39	0.02	0.48	0.02	Ti	0.75	0.05	0.90	0.02						
Pr	0.04	0.00	0.04	0.01	Zr	0.01	0.01	0.00	0.00						
Nd	0.11	0.00	0.10	0.02	Al	-	-	0.01	0.00						
Sm	0.01	0.00	0.01	0.00	Fe	0.03	0.01	0.06	0.01						
Gd	0.01	0.00	0.00	0.00	Ca	0.79	0.03	0.94	0.01						
Y	0.01	0.00	0.00	0.00	Na	0.20	0.03	0.04	0.01						
Fe	0.01	0.02	0.01	0.01	F	0.03	0.03	0.08	0.03						
Ca	0.16	0.02	0.04	0.03											
F	1.03	0.01	1.00	0.03											
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.91	0.01	0.98	0.01											
(c): calculated; b.d.: below detection limit															

Mineral	Fluid inclusion type	Homogenization mode	FIA No.	T <sub>eutectic</sub>	T <sub>mice</sub> (°C) (range) mean	T <sub>HL-V</sub> (°C) (range) mean	T <sub>mhalite</sub> (°C) (range) mean	Salinity (wt.% NaCl eq.) (range) mean
Quartz	L-V	LV→L	Q2-1		(-1.0 -0.7) -0.9	(322-360) 336		(1.2-1.7) 1.6
Quartz	L-V	LV→L	Q4-2		(-23.2 -18.0) -22.1	(263-294) 284		(21.0-25.5) 23.7
Quartz	L-V	LV→L	Q4-2-2		(-8.5 -7.5) -8	(293-315) 304		(11.1-12.3) 11.7
Quartz	L-V	LV→L	Q7-A1		-0.7 -0.7	(328-339) 333		1.2 1.2
Quartz	L-V	LV→L	Q7-C1		(-1.6 -1.2) -1.4	(255-261) 258		(2.1-2.7) 2.4
Quartz	L-V	LV→L	Q8		(-2.2 -1.2) -1.7	335 335		(2.1-3.7) 2.9
Quartz	L-V	LV→L	Q11		(-0.5 -1.5) -1.2	(284-305) 296		(0.8-3.4) 2.0
Quartz	L-V	LV→L	Q12		(-1.6 -0.3) -0.8	(288-374) 314		(0.5-2.7) 1.4
Quartz	L-V	LV→L	Q13-A3-1		(-3.5 -2.6) -3.0	313 313		(4.3-5.7) 5.0
Quartz	L-V	LV→L	Q13-C1-C3		(-20 -19) -19.5	(286-319) 304		(21.6-22.4) 22.1
Quartz	L-V	LV→L	Q13-D		(-1.0 -0.8) -0.9	(353-370) 359		(1.4-1.7) 1.7
Quartz	L-V	LV→L	Q14		-1.5 (-1.3 -0.6)	(322-359) 350		2.6 (0.9-2.2)
Quartz	L-V	LV→L	Q16		-0.9 (-4.5 -1.0)	(316-372) 339		1.5 (1.7-7.2)
Quartz	L-V	LV→L	Q17		-1.7	(324-351) 334		2.9
Quartz	V	LV→V	Q14		-4.0	383		6.6
Quartz	V	LV→V	Q16		-2.0	360		3.4
Quartz	V	LV→V	Q17-A1-A2			(350-385) 367		
Quartz	V	LV→V	Q17-B		-0.8 (-1.5 -1.2)	(365-395) 378		1.2 (1.9-2.5)
Quartz	V	LV→V	Q17-B2		-1.4 (-2.5 -1.0)	(350-385) 375		2.3 (1.6-4.2)
Quartz	V	LV→V	Q3-B		-1.6 (-5.6 -2.7)	(360-390) 375		2.6 (4.5-8.7)
Quartz	L-V-H	HaliteL→L	FIA 6		-3.9	(214-237)	(263-348)	6.3 (36.0-42.9)

Table 6: Summary of thermometric data and salinities for fluid inclusions from the skarn.

Mineral	Fluid inclusion type	Homogenization mode	FIA No.	T <sub>eutectic</sub>	T <sub>mice</sub> (°C) (range) mean	T <sub>HL-V</sub> (°C) (range) mean	T <sub>mhalite</sub> (°C) (range) mean	Salinity (wt.% NaCl eq.) (range) mean
Quartz	L-V-H	HaliteL→L	FIA10			227 (218-261)	306 (330-366)	39.5 (41.4-44.6)
Quartz	L-V-H	HaliteL→L	FIA 9			246 (230-258)	343 (310-335)	42.6 (39.8-41.9)
Quartz	L-V-H	HaliteL→L	FIA 8			242 (255-277)	327 (337-367)	41.2 (41.9-44.8)
Quartz	L-V-H	HaliteL→L	FIA 7	-25		267 (246-268)	349 (340-363)	43.1 (42.3-44.4)
Quartz	L-V-H	HaliteL→L	FIA 2			259 (287-300)	355 (313-360)	43.7 (39.4-44.0)
Quartz	L-V-H	HaliteL→L	FIA 3			295 (281-292)	334 (322-328)	41.5 (40.4-41.0)
Quartz	L-V-H	HaliteL→L	FIA 1			287 (291-301)	324 (300-311)	40.7 (38.3-39.3)
Quartz	L-V-H	HaliteL→L	FIA 11			298 (246-269)	307 (370-380)	38.9 (45.0-45.8)
Quartz	L-V-H	LV→L	FIA 5			258 (263-296)	372 (270-282)	45.2 (35.9-36.8)
Quartz	L-V-H	LV→L	FIA 4			278 (260-281)	274 (264-282)	36.3 (35.5-36.7)
Calcite	L-V	LV→L	CC1 - A1-1			269 (310-320)	271	36.0
Calcite	L-V	LV→L	CC1 - A1-2		-1.2 (-1.2 -0.6)	315 (240-306)		2.1 (1.0-2.1)
Calcite	L-V	LV→L	CC1 - B1-2		-0.9	276 (243-252)		1.6
Calcite	L-V	LV→L	CC1 - C1		-0.6 (-1.0 -0.6)	249 (201-314)		1.0 (1.1-1.7)
Calcite	L-V	LV→L	CC1 - D1		-0.9	277 (246-345)		1.5 (1.7-3.1)
Calcite	L-V	LV→L	CC1 - E2		-1.1 (-1.1 -1.0)	313 (295-323)		1.9 (1.7-1.9)
Calcite	L-V	LV→L	CC1 - G1		-1.1	311 (293-336)		1.9
Calcite	L-V	LV→L	CC1 - CC2		-1.0 (-1.6 -0.7)	314 (325-340)		1.7 (1.2-2.7)
Diopside	L-V	LV→L			-1.0	332		1.7
Diopside	L-V	LV→L			-2.0	354		3.4
Diopside	L-V	LV→L			-1.5	357		2.6
Diopside	L-V	LV→L			-1.2	355		2.1

Table 6: Summary of thermometric data and salinities for fluid inclusions from the skarn.

Mineral	Fluid inclusion type	Homogenization mode	FIA No.	T <sub>eutectic</sub>	T <sub>mice</sub> (°C) (range) mean	T <sub>HL-V</sub> (°C) (range) mean	T <sub>mhalite</sub> (°C) (range) mean	Salinity (wt.% NaCl eq.) (range) mean
Diopside	L-V	LV→L			-1.3	358		2.1
Diopside	L-V	LV→L			-1.0	350		1.6
Diopside	L-V	LV→L			-1.0	360		1.6
Diopside	L-V	LV→L			-0.5	365		0.6
Diopside	L-V	LV→L	DI-3-F1	-26	-23.2	354	10.0	24.5
Diopside	L-V	LV→L	DI-3-H1		-22.9	380		24.3
Diopside	L-V	LV→L	DI-4-A1		-24.0	343		25.0
Diopside	L-V	LV→L	DI-4-C1		-11.8	361		15.8
Diopside	L-V	LV→L	DI-4-D1		-23.8	366		24.8
Diopside	L-V	LV→L	DI-4-F1	-27	-23.9	355		24.9
Diopside	L-V	LV→L	DI-4-H1		-23.6	365		24.7
Diopside	L-V	LV→L	DI-4-I1		-25.6	355		25.9
Diopside	L-V	LV→L	DI-4-K1		-0.4	325		0.7
Diopside	L-V	LV→L	DI-4-M1		-24.5	360		25.3
Diopside	L-V	LV→L	DI-1-A3		-24.6	(356-361) 359		25.3
Diopside	L-V	LV→L	DI-1-B1		-13.0	361		16.9
Diopside	L-V	LV→L	DI-1-C1		-24.0	(359-362) 361		25.0
Diopside	L-V	LV→L	DI-1-E1		-24.0	(359-362) 360		25.0
Diopside	L-V	LV→L	DI-1-F1			(355-362) 358		
Diopside	L-V	LV→L	DI-2-A1-A2			(350-351) 350.5		
Diopside	L-V	LV→L	DI-2-D1	-27	-23.6	(355-364) 360	10.5	24.7
Diopside	L-V	LV→L	DI-2-D2			(355-363) 359		
Diopside	L-V	LV→L	DI-2-E1			(350-355) 352.5		
Diopside	L-V	LV→L	DI-4-K1		(-24.1 -23.8) -23.9	(359-361) 360		(24.8-25.0) 24.9
Diopside	L-V	LV→L	DI-4-L1		(-24.0 -23.8) -23.9	(361-369) 365		(24.8-25.0) 24.9
Diopside	L-V-H	LV→L	DIO1			(380-385) 382	310	38.9
Diopside	L-V-H	LV→L	DIO2			(380-400) 390	(300-308) 304	(38.1-38.8) 38.4
Diopside	L-V-H	LV→L	DI-1-B1				(330-333)	(40.6-40.9)

Table 6: Summary of thermometric data and salinities for fluid inclusions from the skarn.

Mineral	Fluid inclusion type	Homogenization mode	FIA No.	T <sub>eutectic</sub>	T <sub>mice</sub> (°C) (range) mean	T <sub>hL-V</sub> (°C) (range) mean	T <sub>mhalite</sub> (°C) (range) mean	Salinity (wt.% NaCl eq.) (range) mean
Diopside	L-V-H	LV→L	DI-1-B2			339	331.5 (344-346)	40.7 (41.8-42.0)
Diopside	L-V-H	LV→L	DI-4-B1			346	345 (270-272)	41.9 (35.9-36.1)
Diopside	L-V-H	LV→L	DI-4-F1			361 (359-363)	271 (271-292)	36.0 (36.0-37.5)
Diopside	L-V-H	LV→L	DI-1-A1		-24	361	281.5	36.8
Diopside	L-V-H	LV→L	DI-1-A2			338	323	40.0
Diopside	L-V-H	LV→L	DI-1-D1			342	338	41.3
Diopside	L-V-H	LV→L	DI-2-B1			337	332	40.8
Diopside	L-V-H	LV→L	DI-2-B2			363	253	34.8
Diopside	L-V-H	LV→L	DI-2-C2			410	376	44.9
Diopside	L-V-H	LV→L	DI-2-C3			372	370	44.3
Diopside	L-V-H	LV→L	DI-2-F1			362	272	36.1
Diopside	L-V-H	LV→L	DI-3-A1			408	382	45.5
Diopside	L-V-H	LV→L	DI-3-B1			361	342	41.6
Diopside	L-V-H	LV→L	DI-3-C1			361	345	41.9
Diopside	L-V-H	LV→L	DI-3-C2			365	345	41.9
Diopside	L-V-H	LV→L	DI-3-F1			366	275	36.3
Diopside	L-V-H	LV→L	DI-4-J1			361	360	43.3
Diopside	L-V-H	LV→L				361	295	37.7

Table 6: Summary of thermometric data and salinities for fluid inclusions from the skarn.



## 9. Zircons des granites et des pegmatites

### Processus à l'origine de la diversité des textures et des compositions des zircons

#### Sommaire

---

<b>9.1. zircons de type-I</b>	<b>174</b>
9.1.1. texture	174
9.1.2. Composition en éléments majeurs	174
<b>9.2. zircons de type-II</b>	<b>177</b>
9.2.1. texture	177
9.2.2. Composition en éléments majeurs et en éléments en trace	177
<b>9.3. zircons de type-III</b>	<b>184</b>
9.3.1. type-III-A	184
9.3.2. type-III-B	184
9.3.3. type-III-C	186
<b>9.4. Origine des différents types de zircon : magmatique ou hydrothermale ?</b>	<b>190</b>
9.4.1. Zircons de type-I : origine des zonations en secteurs	190
9.4.2. Zones à inclusions des zircons de type-I : preuve d'une altération hydrothermale tardive	192
9.4.3. Zircons de type-II : des profils de TR inhabituels	194
9.4.4. Zircons de type-III : des compositions et des faciès très atypiques	198

---

Parmi tous les minéraux porteurs de métaux rares présents dans les roches sursaturées du complexe d'Ambohimirahavavy, le zircon est le minéral dominant, exception faite du granite agpaïtique qui par définition n'en contient pas. Cette proportion élevée de zircon se reflète dans les compositions chimiques roche totale, particulièrement dans celles des pegmatites, où la concentration en  $\text{ZrO}_2$  dépasse régulièrement le pour cent. Bien que présents dans toutes les roches sursaturées, d'un échantillon à l'autre, ces zircons présentent une grande diversité tant dans leurs textures que dans leurs compositions. Cette particularité a été abordée rapidement dans les sections 7 et 8 où, à partir des textures et des compositions en éléments majeurs je montre qu'il existe deux types de zircon, magmatiques ou tardi-magmatiques et hydrothermaux. Depuis l'écriture de ces

travaux, de nouvelles observations et de nouvelles analyses ont été réalisées et viennent compléter les observations préliminaires. Dans la section qui suit, j'ai établi un inventaire des principaux types de zircon en me basant sur l'étude de leur texture, sur la composition en éléments majeurs pour chaque type de zircon et en utilisant la composition en éléments en trace dans deux types. La méthodologie suivie pour l'analyse des éléments en traces dans les zircons est décrite dans la section 6 et leurs compositions sont présentées en annexe D, à la fin de ce manuscrit. L'objectif de cette étude est de caractériser les différents processus à l'origine d'une telle diversité de texture et de composition.

## 9.1. zircons de type-I

Les zircons de type-I, rapidement décrits dans la section 7, sont présents dans les syénites à quartz et dans les granites grenus (GR-I décrits dans la section 7). Dans la syénite à quartz, le zircon est le seul minéral porteur de métaux rares alors que dans le granite il est associé à du pyrochlore et de la monazite-(Ce) (Fig. 9.1a). Il est important de noter également que dans le granite, les minéraux mafiques (l'amphibole en particulier) sont altérés et remplacés par un assemblage secondaire à calcite, titanite, oxyde de Fe-Ti alors que dans la syénite à quartz, les minéraux mafiques sont très peu altérés.

### 9.1.1. texture

Les zircons de type-I se présentent en grains isolés, subautomorphes à xénomorphes, en inclusions dans le quartz, dans les feldspaths ou dans l'amphibole. Sur les images en électrons rétrodiffusés, les zircons montrent des domaines sains à zonations en secteurs et des domaines contenant de nombreuses inclusions micrométriques caractérisées par des teintes très claires liées à la présence d'éléments lourds (Fig. 9.1b-c-d-f). Ces domaines riches en inclusions sont plus développés dans les zircons des granites grenus (Fig. 9.1c-e-f) que dans les syénites à quartz (Fig. 9.1b-d). Les inclusions sont toujours localisées dans des zones poreuses caractérisées par leurs teintes grises foncées qui contrastent avec les gris plus clairs des domaines sains dépourvus d'inclusions (Fig. 9.1c-e-f). Les zones poreuses à inclusions sont sécantes par rapport aux zonations en secteur des domaines sains et se concentrent sur la bordure des grains et le long de fractures.

### 9.1.2. Composition en éléments majeurs

La présence d'inclusions ne permet pas de déterminer la composition en éléments en trace par ablation laser et seuls les éléments majeurs ont été quantifiés par microsonde. Dans les deux types de roche, les domaines sains sans inclusions possèdent des teneurs élevées en  $\text{ThO}_2$  (0,5–4,9 %) et  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (1,8–3,4 %) et des teneurs faibles en  $\text{ZrO}_2$  (57,7–61,8 %) (Tab. 9.1 et Fig. 9.2). Les proportions en Th et Y varient en fonction du secteur analysé, les secteurs plus clairs étant plus riches en Th alors que les secteurs foncés ont des teneurs plus élevées en Y. Les zones poreuses à inclusions présentent des teneurs plus élevées en  $\text{ZrO}_2$  (64,8 %) que les domaines sains mais sont dépourvues de Th et Y.

Lithologie	syénite à quartz				granite grenu (GR-I)							
	Type-I				Type-I				Type-I			
	AM36	AM36	AM36	AM36	AM109	AM109	AM109	AM109	AM109	AM109	AM109	AM109
Zircon	subautomorphe	subautomorphe	subautomorphe	subautomorphe	subautomorphe	subautomorphe	subautomorphe	subautomorphe	subautomorphe	subautomorphe	subautomorphe	subautomorphe
Échantillon	zone saine	zone saine	zone saine	zone saine	zone saine	zone saine	zone saine	zone saine	zone saine	zone saine	zone saine	zone saine
Texture	claire	claire	foncée	foncée	claire	claire	foncée	foncée	foncée	foncée	foncée	foncée
Zonation	9.1b	9.1b	9.1b	9.1b	9.1c-e	9.1c-e	9.1c-e	9.1c-e	9.1c-e	9.1c-e	9.1c-e	9.1c-e
Figure	n=8	n=8	n=3	n=3	n=8	n=8	n=5	n=5	n=5	n=5	n=4	n=4
Nombre d'analyses	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$	$\sigma$
SiO <sub>2</sub>	30.88	0.20	31.34	0.36	31.24	0.18	31.42	0.15	31.42	0.15	32.35	0.71
ZrO <sub>2</sub>	57.66	1.07	58.89	1.11	60.97	0.49	61.83	0.57	61.83	0.57	64.83	0.71
HfO <sub>2</sub>	1.45	0.11	1.48	0.08	0.85	0.11	0.81	0.08	0.81	0.08	1.01	0.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09	0.04	0.07	0.02	0.18	0.05	0.07	0.04	0.07	0.04	0.03	0.03
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	-	0.29	0.07	0.28	0.21	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	-	0.55	0.26	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	0.11	0.29	0.09	b.d.	-	0.26	0.14	b.d.	-	b.d.	-
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.19	0.17	0.24	0.08	b.d.	-	0.21	0.07	b.d.	-	b.d.	-
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.59	0.34	3.43	0.72	1.76	0.16	2.11	0.10	b.d.	-	b.d.	-
CaO	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-
ThO <sub>2</sub>	4.89	0.88	2.26	0.15	1.53	0.27	0.52	0.13	b.d.	-	b.d.	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	0.02	0.11	0.08	0.20	0.08	0.15	0.04	0.08	-	0.02	0.02
PbO	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	0.09	0.06	0.03	-	0.03	0.05
UO <sub>2</sub>	0.17	0.08	0.16	0.01	0.72	0.16	0.50	0.12	0.33	-	0.15	0.15
Total	98.12		99.10		97.72		97.98		98.64			
Formule structurale calculée sur 16 oxygènes (ramenée à 4)												
Si	0.999		0.997		0.993		0.993		1.000			
Zr	0.909		0.914		0.945		0.952		0.977			
Hf	0.013		0.013		0.008		0.007		0.009			
Al	-		-		-		-		-			
Fe	-		-		-		-		-			
Ce	0.001		0.001		0.002		0.001		0.000			
Gd	-		0.003		0.003		-		-			
Dy	-		0.006		-		-		-			
Er	0.002		0.003		-		0.003		-			
Yb	0.002		0.002		-		0.002		-			
Y	0.045		0.058		0.030		0.036		-			
Ca	-		-		-		-		-			
Th	0.036		0.016		0.011		0.004		-			
P	0.000		0.003		0.005		0.004		0.002			
Pb	-		-		-		0.001		0.000			
U	0.001		0.001		0.005		0.004		0.002			

Tab. 9.1.: Analyses microsonde des zircons de type-I.

Lithologie	pegmatite (GR-II)									
Zircon	Type-II	Type-III-A				Type-III-B	Type-III-C			
Échantillon	AM39	AM35				AM50B	AMJ01			
Texture	subautomorphe	subautomorphe				subautomorphe	dendritique			
Zonation	en secteur	oscillatoire				oscillatoire	oscillatoire			
Figure	9.4	9.6				9.6	9.7 et 9.8			
Nombre d'analyses	n=3	n=11				n=4	n=6			
	$\sigma$	$\sigma$				$\sigma$	$\sigma$			
SiO <sub>2</sub>	32.10	0.19	32.87	0.52	32.54	0.26	32.32	0.23	32.60	0.03
ZrO <sub>2</sub>	64.26	0.49	63.65	1.13	64.83	0.58	63.49	0.75	62.17	0.08
HfO <sub>2</sub>	1.53	0.16	1.34	0.34	1.52	0.13	1.34	0.29	1.38	0.25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	0.19	0.10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	0.06	0.24	0.21	0.16	0.06	0.25	0.20	0.49	0.05
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.21	0.10	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-
CaO	b.d.	-	b.d.	-	0.18	0.04	0.07	0.04	0.32	0.05
ThO <sub>2</sub>	0.17	0.19	0.12	0.20	0.06	0.08	0.15	0.11	0.28	0.26
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-
PbO	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-	b.d.	-
UO <sub>2</sub>	0.18	0.20	0.30	0.17	0.20	0.12	0.28	0.12	0.45	0.49
Total	98.51		98.52		99.48		97.91		98.16	0.01
Formule structurale calculée sur 16 oxygènes (ramenée à 4)										
Si	1.000		1.017		1.003		1.011		1.019	
Zr	0.981		0.960		0.976		0.968		0.948	
Hf	0.011		0.012		0.013		0.012		0.012	
Al	-		-		-		-		0.007	
Fe	0.001		0.003		0.002		0.003		0.006	
Ce	0.001		-		0.001		-		-	
Gd	-		-		-		-		-	
Dy	-		-		-		-		-	
Er	-		-		-		-		-	
Yb	-		-		-		-		-	
Y	-		-		-		-		-	
Ca	-		-		0.004		0.002		0.011	
Th	0.001		0.001		0.000		0.001		0.002	
P	-		-		-		-		-	
Pb	-		-		-		-		-	
U	0.001		0.002		0.001		0.002		0.003	
										0.002

Tab. 9.2.: Analyses microsonde des zircons de type-II et de type-III.

---

On note la présence d'une faible quantité de Ce ( $\text{Ce}_2\text{O}_3 = [0,03-0,18 \text{ \%}]$ ) dans toutes les zones du zircon alors que les concentrations des autres TR sont variables. Les inclusions micrométriques sont trop petites pour être analysées à la microsonde et seules des analyses semi-quantitatives par spectroscopie des rayons X ont été réalisées. Ce sont généralement des silicates riches en Y ou en Th (voir section 7, Tab.5).

## 9.2. zircons de type-II

Les zircons de type-II (ainsi que les zircons de type-III) se trouvent uniquement dans les filons de pegmatite (GR-II décrit dans la section 7) et ne possèdent pas les zones poreuses à inclusions caractéristiques des zircons de type-I. Les zircons de type-II ont été analysés dans trois échantillons de pegmatite (AM39, AM46 et AM114) dont les textures sont présentées sur la Figure 9.3. Les proportions des différents minéraux (feldspath alcalin perthitique, quartz, arfvedsonite et ægyrine) varient d'un échantillon à l'autre et au sein d'un même échantillon. Par exemple, l'échantillon AM46 possède des phénocristaux d'arfvedsonite alors qu'elles sont absentes ou altérées dans les deux autres échantillons. Dans l'échantillon AM114, les ægyrines cristallisent en formes d'aiguilles très fines alors qu'elles forment des grains trapus dans les autres échantillons.

### 9.2.1. texture

Les zircons de type-II apparaissent soit sous forme d'individu isolé, soit sous forme d'amas de plusieurs individus de tailles variables (50 à 500  $\mu\text{m}$ ) (Fig. 9.4a-c-e). Ils sont le plus souvent associés à des cristaux de pyrochlore, et plus rarement à des cristaux de monazite-(Ce) et de chevkinite-(Ce). Les bordures des zircons sont communément accolées à un cristal de feldspath, de pyroxène ou d'amphibole, mais il existe aussi des cristaux libres dans le quartz. Leur forme varie entre des cristaux automorphes montrant des faces cristallines nettes (Fig. 9.4d) et des cristaux subautomorphes (Fig. 9.4b-f). Localement, les cristaux de zircon forment un moulage autour des cristaux d'ægyrine et de feldspath et certaines de leurs bordures semblent s'infiltrer dans des interstices entre les cristaux ou dans des fractures dans le quartz (Fig. 9.4e). Les images en électrons rétrodiffusés mettent en évidence des zonations qui consistent généralement en des bandes micrométriques parallèles aux faces des cristaux ou en des secteurs de taille et de forme variables. Ces zonations, essentiellement liés à des variations des teneurs en U et Th, sont légères dans l'échantillon AM39 et bien marquées dans les échantillons AM46 et AM114.

### 9.2.2. Composition en éléments majeurs et en éléments en trace

Les zircons de type-II sont caractérisés par des teneurs moyennes de 32,1 % de  $\text{SiO}_2$ , 64,3 %  $\text{ZrO}_2$  et 1,5 % de  $\text{HfO}_2$ . Ils contiennent des quantités plus faibles de  $\text{ThO}_2$  et  $\text{UO}_2$  (0,2 %). Les analyses microsondes ont également permis de détecter la présence de Ce en faible quantité (0,2 % de  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) (Tab. 9.2 et Fig. 9.2).

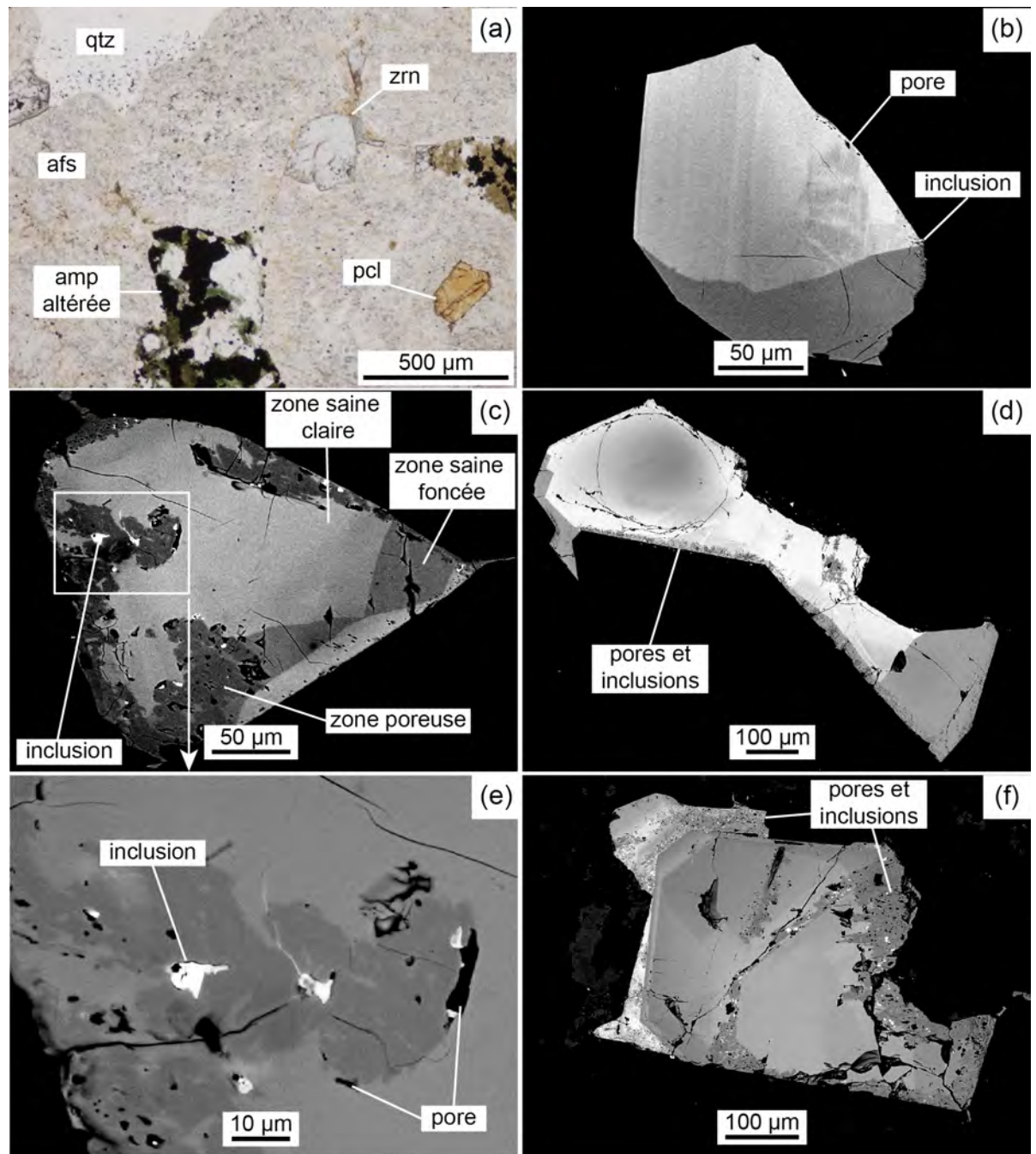


Fig. 9.1.: Photomicrographie lame mince et images en électrons rétrodiffusés de zircons de type-I. (a) Photomicrographie lame mince d'un granite grenu (GR-I) à quartz (qtz), feldspath alcalin perthitique (afs), zircon (zrn), pyrochlore (pcl) et amphibole (amp) altérée et pseudomorphosée. (b et d) Zircons à zonation en secteur dans une syénite à quartz. Les bordures des zircons sont soulignées par la présence de micro-pores et micro-inclusions. (c-e-f) Zircons à zonation en secteur et zones poreuses à inclusions riches en Th et Y. Les zones poreuses à inclusions se situent préférentiellement sur les bords des zircons et le long de fractures.



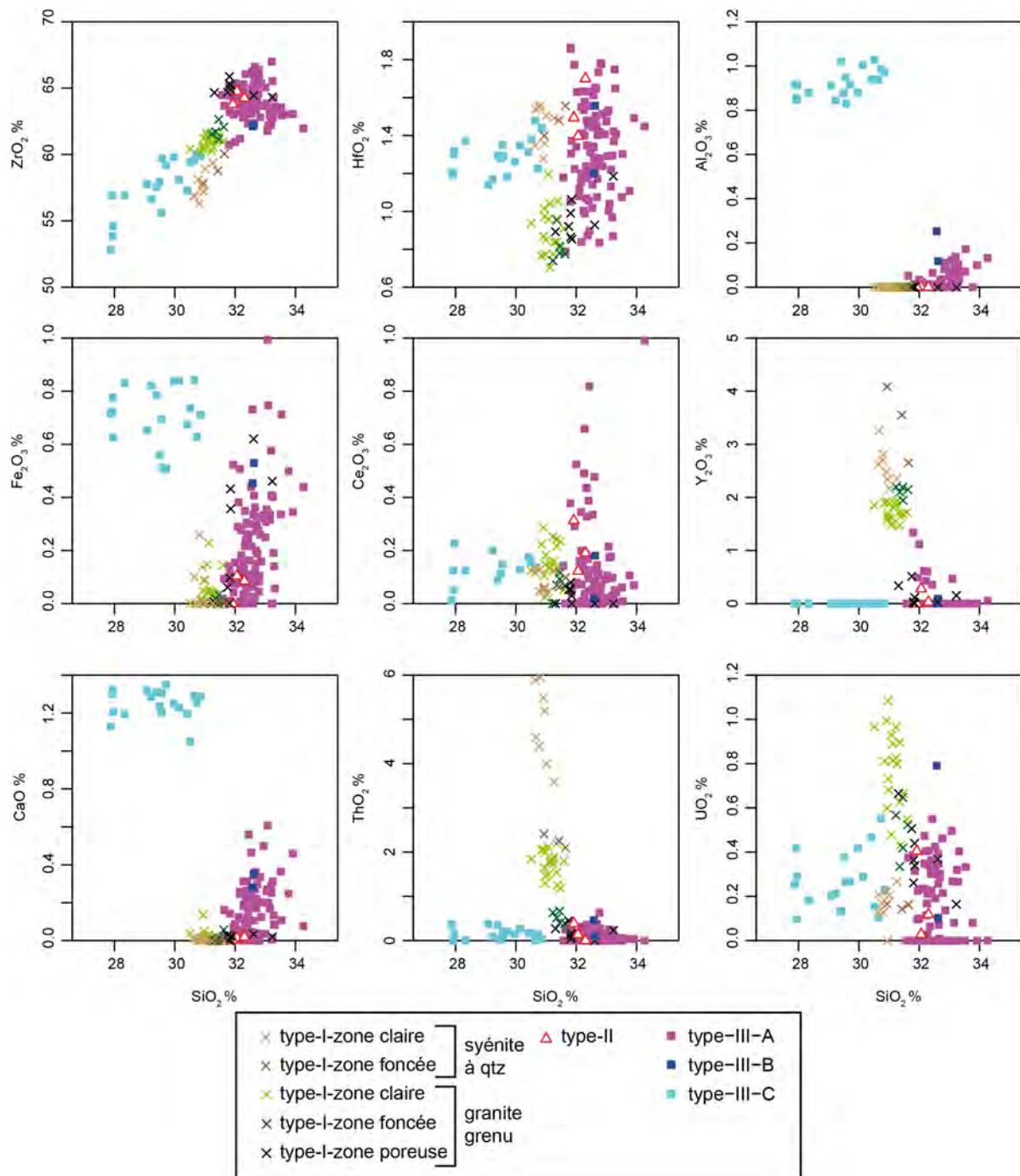


Fig. 9.2.: Variations des compositions des éléments majeurs et mineurs en fonction du SiO<sub>2</sub> dans les différents types de zircon.

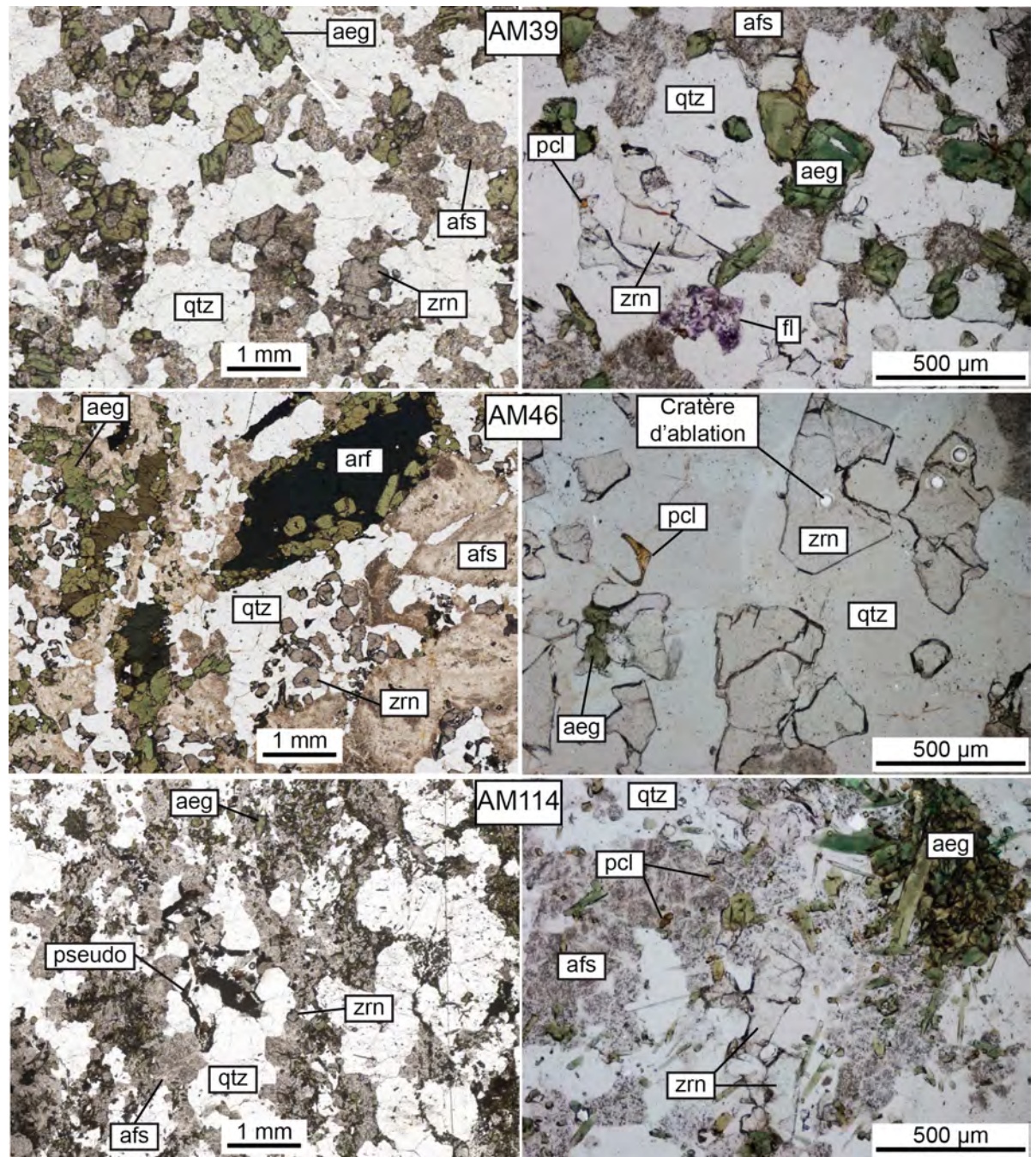


Fig. 9.3.: À gauche, images de lames minces scannées de trois échantillons de pegmatite à zircon de type-II (AM39, AM46 et AM114) et à droite, photomicrographies lame mince. Les pegmatites contiennent du quartz (qtz), du feldspath alcalin perthitique (afs), de l'ægyrine (aeg),  $\pm$  de l'arfvedsonite (arf), du zircon (zrn), du pyrochlore (pcl) et de la fluorite (fl). Les textures des ægyrines varient du grain trapu (AM39) à la baguette allongée (AM114).



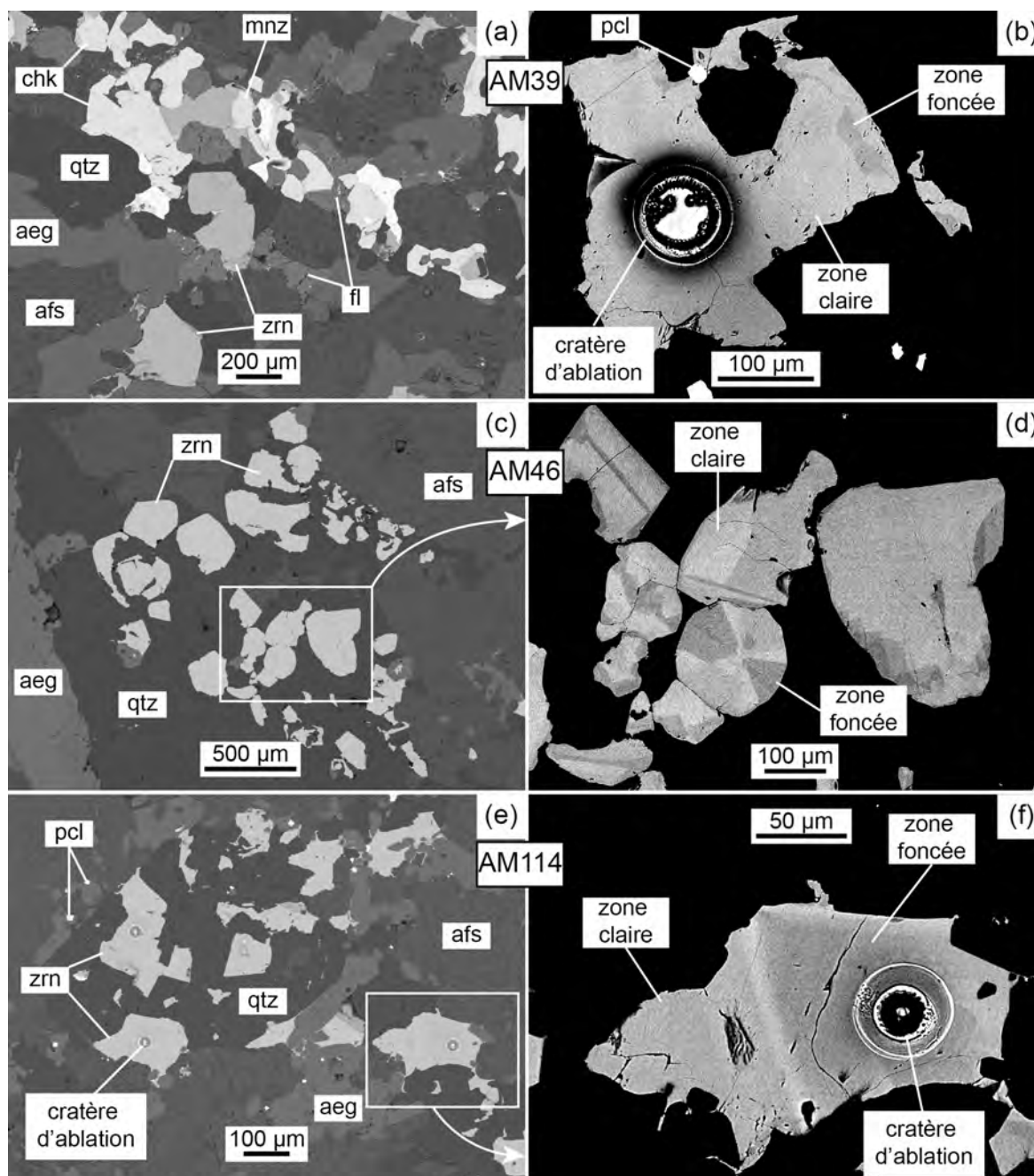


Fig. 9.4.: Images en électrons rétrodiffusés de zircons de type-II des échantillons de pegmatites montrés à la figure 9.3. Les zircons possèdent tous des zonations en secteur. (a) Zircon (zrn) associé à de la monazite-(Ce) (mnz), de la chevkinite-(Ce) (chk) et de la fluorite dans l'échantillon de pegmatite AM39. (b) Zircon à zonation en secteur faiblement contrastée associé à du pyrochlore (pcl). (c) Amas de zircon dans l'échantillon de pegmatite AM46. (d) Agrandissement de (c) montrant des zircons à zonations en secteur fortement contrastées. (e) Amas de zircons associés à du pyrochlore dans l'échantillon de pegmatite AM114. (f) Agrandissement de (e) montrant un zircon à zonation en secteur.

Les profils de TR des zircons des trois échantillons sont tous caractérisés par une anomalie négative en Eu bien marquée ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = [0,05-0,11]$ ) mais se distinguent par la forme de leurs profils dans la portion des TR légères (La au Sm) et dans la portion des TR lourdes (Gd au Lu). Les profils de TR de l'échantillon AM39 possèdent une anomalie positive en Ce bien marquée ( $\text{Ce}/\text{Ce}^* = [5,34-15,54]$ ; Fig. 9.5a). La portion des TR légères est caractérisée par une pente fortement positive ( $(\text{Sm}/\text{La})_N = [11,63-85,93]$ ). La portion des TR lourdes présente un profil relativement plat avec parfois une pente légèrement négative ( $(\text{Lu}/\text{Gd})_N = [0,47-1,19]$ ).

Dans les échantillons AM46 et AM114, la forme des profils de TR varie en fonction de la zone analysée (Fig. 9.5c-e). Les zones les plus claires (plus riches en U et Th) sont généralement plus riches en TR légères que les zones foncées (moins riches en U et Th). Dans l'échantillon AM46, les TR légères sont enrichies par rapport aux TR lourdes; la portion à TR légères est caractérisée par une forme courbe convexe orientée vers le haut; la portion à TR lourdes possède une pente positive  $(\text{Lu}/\text{Gd})_N = [2,15-6,08]$ . Dans l'échantillon AM114, la forme des profils de TR des zones foncées est comparable à ceux de l'échantillon AM39. Dans les zones plus claires, la portion à TR légères possède une forme courbe convexe moins marquée que dans l'échantillon AM46; la portion à TR lourdes montre une pente légèrement positive dans les zones intermédiaires, alors que les profils sont plats dans les zones les plus claires.

Les diagrammes multi-éléments des trois échantillons possèdent des formes similaires, caractérisées par des pics négatifs en Sr, Li, Zn et Mn par rapport à leurs éléments voisins (Fig. 9.5b-d-f). D'une manière générale, les variations de concentration en éléments entre les différentes zones des zircons (en particulier en HFSE) sont faibles dans l'échantillon AM39, moyennes dans l'échantillon AM46 et fortes dans l'échantillon AM114. Les zones les plus claires sont systématiquement enrichies en Pb, Th, U, Sn, Nb et Ta par rapport aux zones sombres. Les teneurs en Sr, Li et Zn sont inférieures au ppm dans les trois échantillons. Les concentrations en Th et en U s'échelonnent entre 100 et 4350 ppm et 500 et 3100 ppm respectivement. Les concentrations en Pb sont comprises entre 0,2 et 14,8 ppm. Les concentrations en Nb et Ta sont relativement constantes dans les zircons de l'échantillon AM39 (230–400 et 40–140 ppm), variables dans l'échantillon AM46 (45–315 et 30–120 ppm) et très variables dans les zircons de l'échantillon AM114 (70–1045 et 25–1130 ppm). Les concentrations en Sc sont remarquablement constantes dans tous les zircons variant entre 1000 et 1250 ppm. Les concentrations en Sn sont relativement constantes dans les zircons de l'échantillon AM39 (10–50 ppm) et AM46 (2–70 ppm) mais varient plus fortement dans les zircons de l'échantillon AM114 (20–245 ppm). Les concentrations en Mn sont de l'ordre du ppm dans les zircons de l'échantillon AM39, varient entre 5 et 20 ppm dans l'échantillon AM46 et sont plus élevées dans l'échantillon AM114 (15–45 ppm). Les concentrations en Ba, Ti et P ont été mesurées uniquement dans l'échantillon AM46 et sont respectivement comprises entre 1 et 10 ppm, 10 et 50 ppm et 30 et 90 ppm.

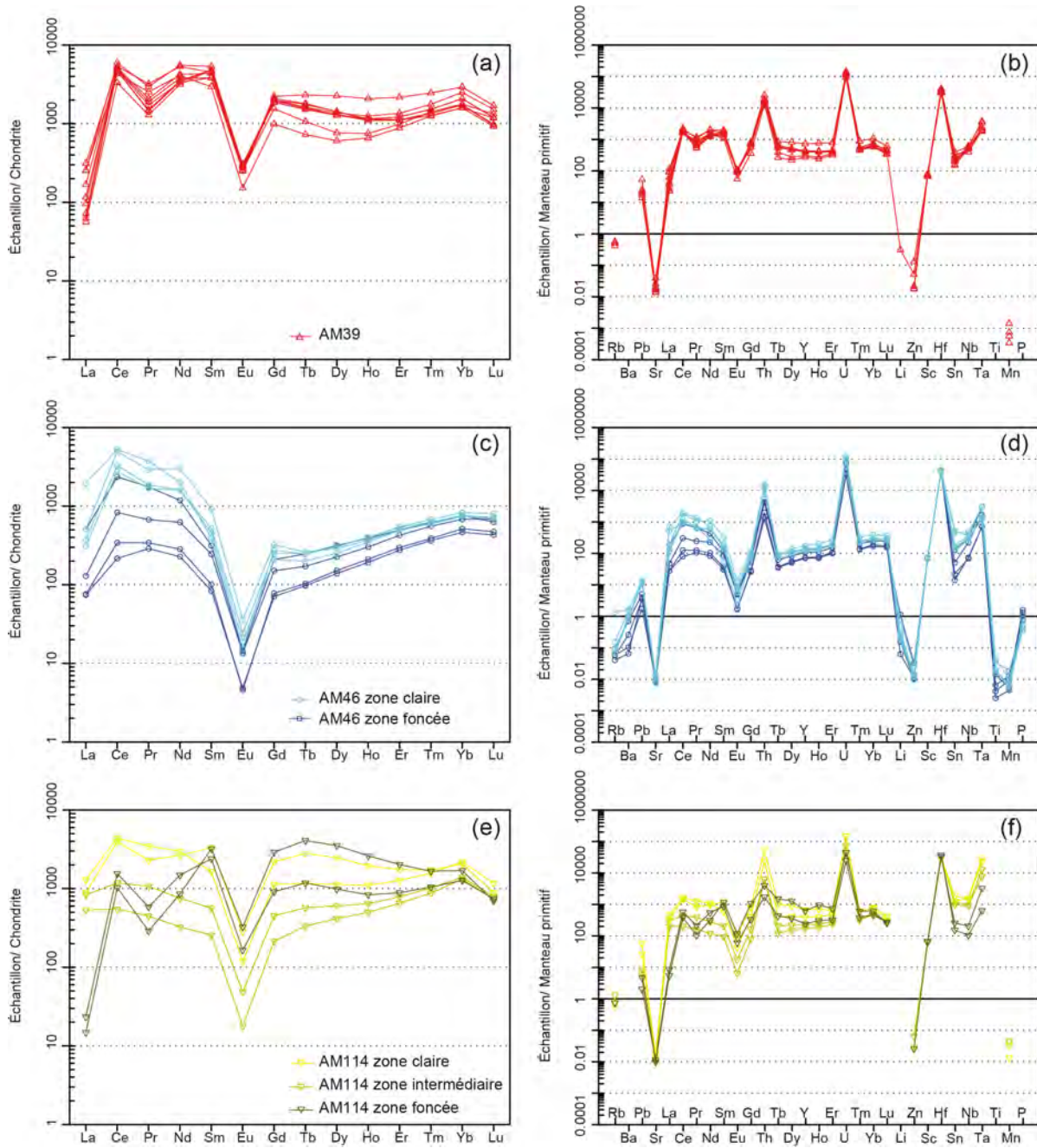


Fig. 9.5.: (a-c-e) Profils des TR normalisées au chondrite et (b-d-f) diagramme multi-éléments normalisés au manteau primitif des zircons de type-II. Les valeurs de la chondrite et du manteau primitif sont tirées de McDONOUGH et SUN (1995).

## 9.3. zircons de type-III

Dans ce troisième type, j'ai choisi de regrouper tous les zircons associés aux pseudomorphoses que l'on trouve dans les pegmatites (GR-II). Ces zircons se développent généralement en association avec du quartz dans des enveloppes aux contours géométriques bien définis, en pseudomorphose d'un minéral complètement disparu que l'on suppose être l'eudialyte (Voir section 7). À partir de leur texture, j'ai subdivisé les zircons de type-III en trois sous-types. Dans une même pseudomorphose, il est possible de rencontrer plusieurs sous-types de zircon à la fois.

### 9.3.1. type-III-A

#### 9.3.1.1. texture

Les zircons de type-III-A possèdent des formes souvent parfaitement automorphes et leurs tailles peuvent varier fortement (500 à 50  $\mu\text{m}$ ) au sein d'une même pseudomorphose (Fig. 9.6a-b). Les images en électrons rétrodiffusés révèlent des zonations oscillatoires concentriques très fines (Fig. 9.6c-d). Ces zonations sont essentiellement liées à des variations de teneur en Ce.

#### 9.3.1.2. Composition en éléments majeurs et en éléments en trace

Les zircons de type-III-A ont des teneurs en  $\text{ZrO}_2$  (63,5–64,8 %),  $\text{SiO}_2$  (32,3–32,8 %) et  $\text{HfO}_2$  (1,3–1,5 %) relativement constantes (Tab. 9.2 et Fig. 9.2). À la différence des zircons de type-I et de type-II, les zircons de type-III-A possèdent des proportions faibles de  $\text{CaO}$  (0–0,2 %) et de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,2–0,3 %).

Les profils de TR sont caractérisés par une forme inhabituelle en V, nettement différente à celle des zircons de type-II (Fig. 9.9b). Leur seul point commun avec ces derniers est la présence d'une anomalie négative en Eu ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = [0,13–0,16]$ ). L'anomalie positive en Ce caractéristique des zircons ignés est ici totalement absente. La portion à TR légères est caractérisée par une pente fortement négative ( $(\text{Sm}/\text{La})_N = [0,03–0,06]$ ) alors que la portion à TR lourdes montre une pente fortement positive ( $(\text{Lu}/\text{Gd})_N = [4,18–4,87]$ ). Les diagrammes multi-éléments sont incomplets mais montrent des tendances similaires aux zircons de type-III-B.

### 9.3.2. type-III-B

#### 9.3.2.1. texture

Les zircons de type-III-B présentent des formes particulièrement originales en dendrites, éloignées des formes prismatiques habituellement observées pour ce minéral (Fig. 9.7a). Au sein d'une même pseudomorphose, on peut en observer différentes sections. Les sections longitudinales ont la forme de filaments à ramifications multiples, dont les extrémités sont arrondies. Les filaments les plus longs atteignent plusieurs centaines de microns (Fig. 9.7b-c). Les sections perpendiculaires à l'allongement sont plus courtes et forment des agrégats



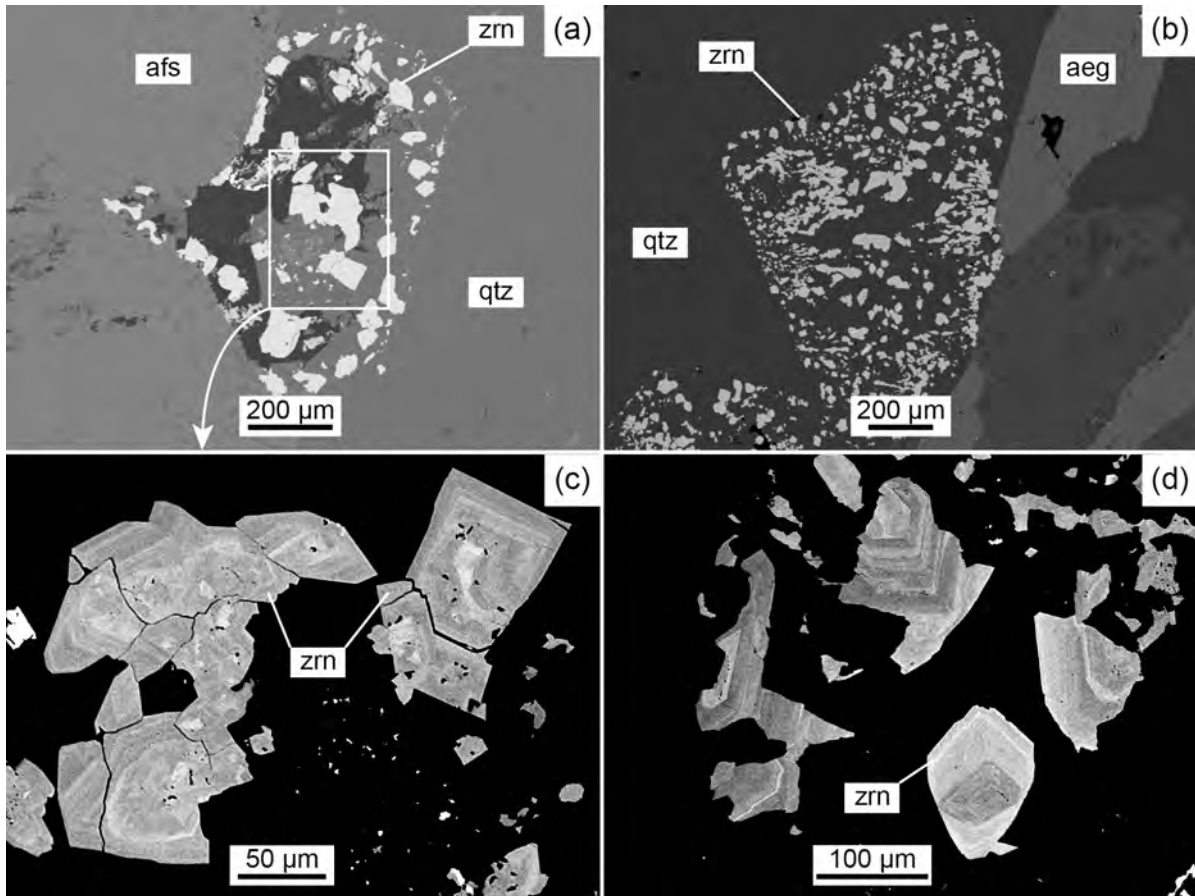


Fig. 9.6.: Images en électrons rétrodiffusés de zircons de type-III-A. (a-b) Pseudomorphoses à zircon (zrn) automorphe et quartz (qtz). (c-d) Zircons automorphes caractérisés par des zonations oscillatoires très fines. Les zones les plus claires sont enrichies en TR.

globulaires. L'intérieur des filaments montre de nombreuses cavités aux formes allongées, parallèlement à l'axe long des filaments. Au sein des pseudomorphoses, des canaux dépourvus de dendrites délimitent des secteurs dans lesquels les dendrites possèdent une orientation commune (Fig. 9.7b). Les images réalisées en électrons secondaires montrent sur la partie externe des dendrites un tapis de filaments très fins, leur donnant un aspect rugueux qui contraste avec la surface lisse des cristaux de quartz (Fig. 9.8a-b). D'autres pseudomorphoses contiennent des dendrites de tailles variables, parfois extrêmement fines (Fig. 9.8c-d). Dans une même pseudomorphose, on observe régulièrement des cristaux de zircons automorphes de type-III-A en association avec des zircons dendritiques (Fig. 9.8e). Une frange de plusieurs micromètres d'épaisseur totalement dépourvue de zircon sépare les zircons dendritiques des zircons automorphes (Fig. 9.8f).

### 9.3.2.2. Composition en éléments majeurs et en éléments en trace

La composition en éléments majeurs des zircons de type-III-B est caractérisée par des teneurs en  $\text{SiO}_2$  (32,6 %) et  $\text{HfO}_2$  (1,4 %) comparables aux zircons de type-II, alors que le  $\text{ZrO}_2$  (62,2 %) est plus faible (Tab. 9.2 et Fig. 9.2). Ils contiennent également des quantités faibles de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,2 %),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,5 %) et  $\text{CaO}$  (0,3 %). Les teneurs en Th et U montrent de fortes variations. Lors des analyses par ablation laser, j'ai sélectionné les zones des pseudomorphoses où la densité de dendrites était la plus élevée, évitant autant que possible les zones riches en quartz. Malgré ces précautions, chaque analyse comporte inévitablement une faible quantité de quartz qui s'ajoute à la silice présente dans le zircon. Cela est visible sur le spectre ICP-MS brute où le profil de l'élément Si possède une forme anormalement constante par rapport aux autres éléments (Fig. 9.9a). Au lieu d'utiliser le  $\text{SiO}_2$  comme standard interne comme pour les zircons de type-II, nous avons utilisé la quantité de  $\text{ZrO}_2$  déterminée à la microsonde (62 %). Étant donné l'état de cristallinité des zircons de type-III-B, cette valeur est probablement variable en fonction des dendrites analysées et l'erreur sur les valeurs absolues mesurées est difficile à estimer. Cependant, les rapports entre les éléments sont conservés et peuvent être comparés avec ceux des autres types de zircons.

Les profils de TR des zircons de type-III-B ont une forme en V similaire aux zircons automorphes de type-III-A (Fig. 9.9b-c) avec une anomalie négative en Eu plus faiblement marquée ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = [0,26-0,67]$ ), une portion à TR légères avec une pente fortement négative ( $(\text{Sm}/\text{La})_N = [0,07-0,22]$ ) et une portion à TR lourdes avec une pente fortement positive ( $(\text{Lu}/\text{Gd})_N = [0,93-3,97]$ ). Les diagrammes multi-éléments ont une forme similaire à ceux des zircons de type-II et ne se distinguent que par des teneurs plus élevées en Rb, Sr, Li, Sn, Nb, Ta et Mn.

### 9.3.3. type-III-C

#### 9.3.3.1. texture

Les zircons de type-III-C sont caractérisés par des formes globulaires ou botryoïdales, sortes de concrétions qui semblent tapisser l'intérieur des pseudomorphoses (Fig. 9.10).

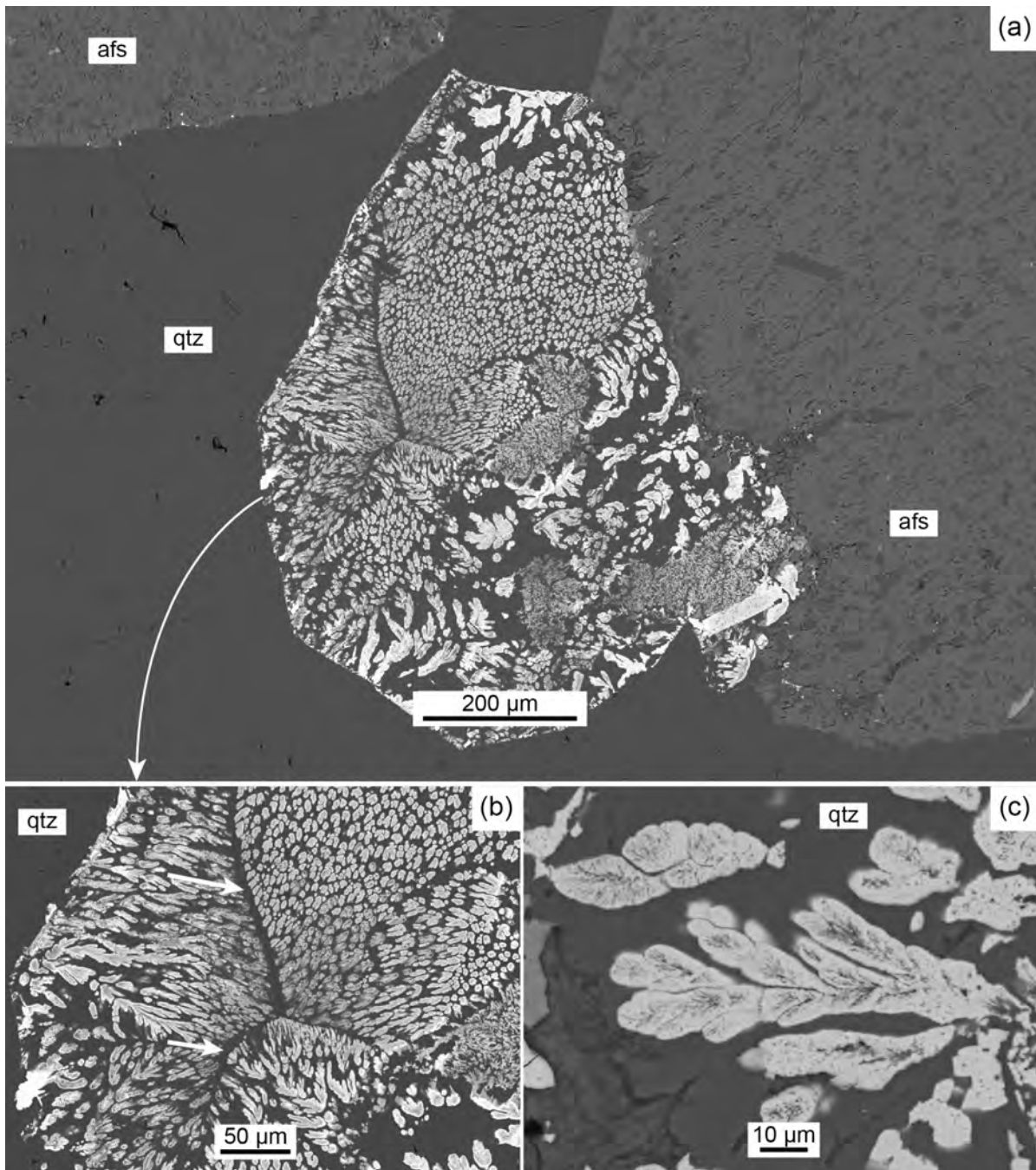


Fig. 9.7.: Images en électrons rétrodiffusés de zircons de type-III-B dans une pegmatite. (a) Pseudomorphose totale d'eudialyte par une association de zircon (zrn) dendritique et de quartz (qtz). (b) Agrandissement de l'image (a) montrant le développement des dendrites selon des directions préférentielles. Les flèches blanches montrent les canaux centraux qui séparent la pseudomorphose en secteur où les dendrites ont une orientation commune. (c) Agrandissement sur une section parallèle à l'allongement d'une dendrite. L'intérieur de la dendrite montre de nombreuses cavités allongées selon l'axe long de la dendrite.

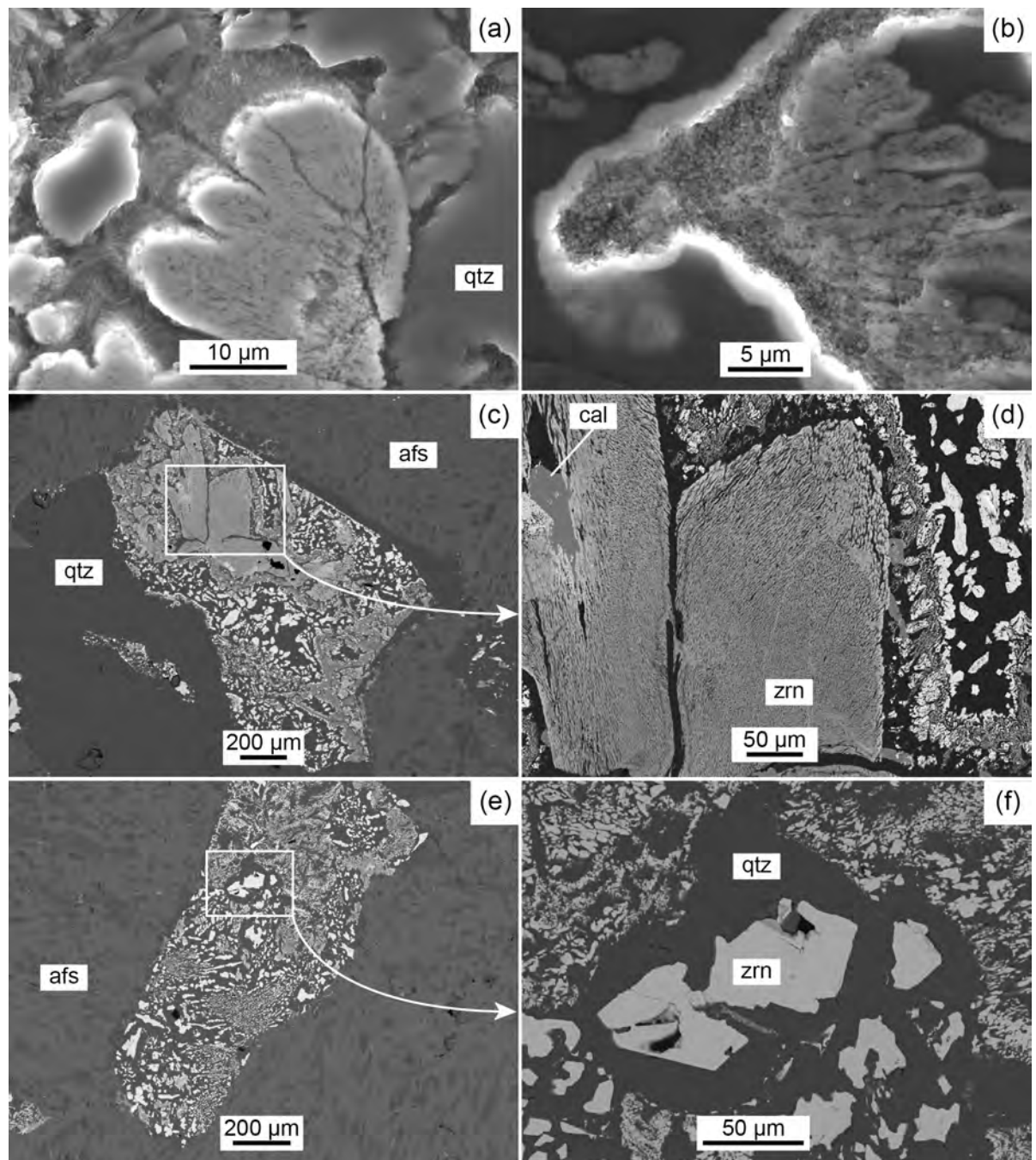


Fig. 9.8.: Images en électrons rétrodiffusés de zircons de type-III-B dans une pegmatite. (a-b) Agrandissements de dendrites montrant une surface rugueuse. (c-d) Pseudomorphose à zircon (zrn), quartz (qtz) et calcite (cal) ; la forme des dendrites est très variable. (e-f) Pseudomorphose à zircon-quartz montrant à la fois des zircons dendritiques de type-III-B et des zircons automorphes de type-III-A.

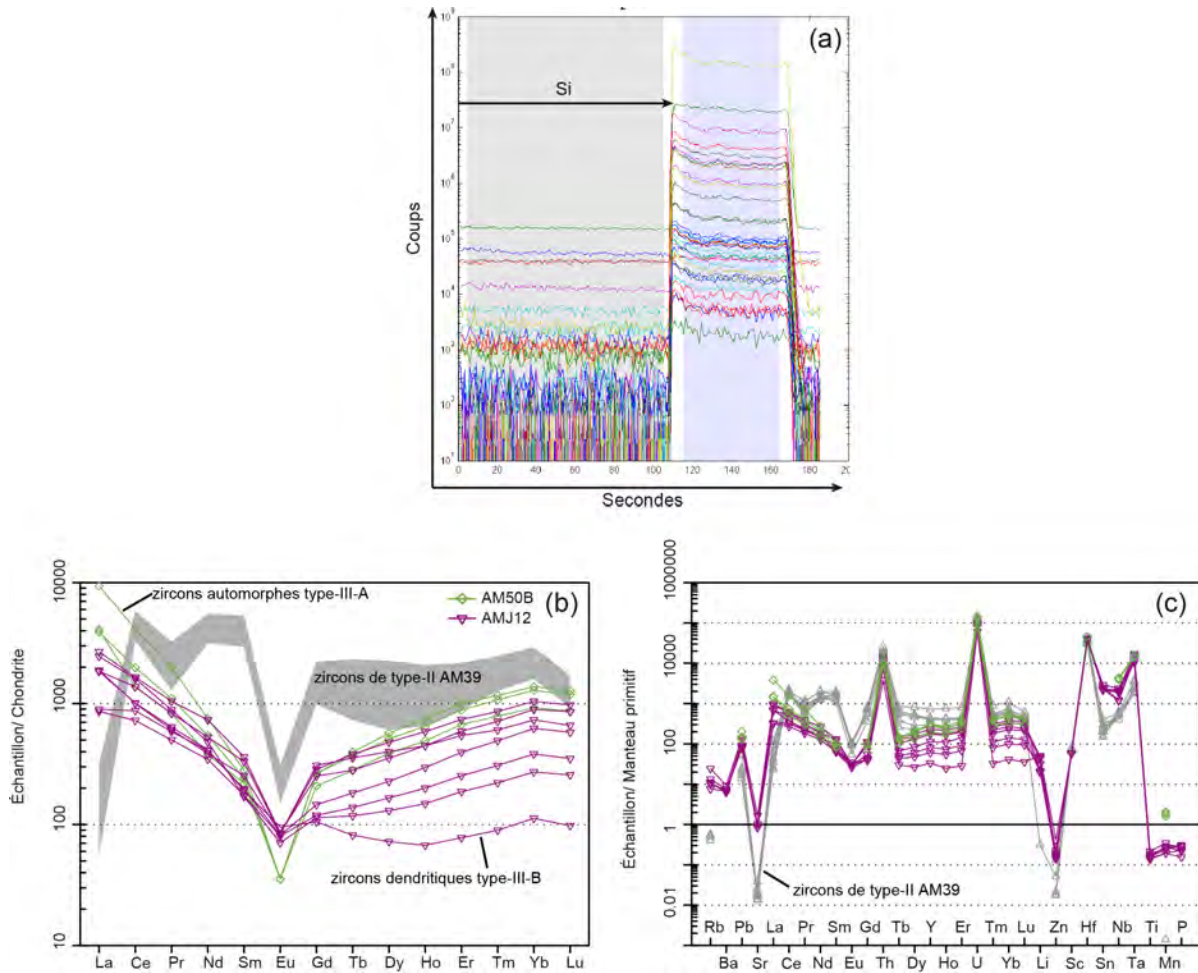


Fig. 9.9.: (a) Spectres brutes ICP-MS issus de l'ablation laser d'un zircon de type-III. La flèche pointe le signal du Si anormalement plat par rapport aux signaux des autres éléments. (b) Profils de TR normalisés au chondrite et (c) diagramme multi-éléments normalisés au manteau primitif des zircons de type-III. Les profils de TR des zircons de type-II de l'échantillon AM39 ont été ajoutés pour comparaison (en grisé). Les valeurs de la chondrite et du manteau primitif sont tirées de McDONOUGH et SUN (1995).



Ils sont généralement associés à du quartz, de la calcite et plus rarement à des phyllosilicates d'Al de type kaolinite (Fig. 9.10c-d). On observe localement dans les feldspaths alcalins adjacents aux pseudomorphoses, de fines veinules de zircon en remplissage de fractures (Fig. 9.10a-b). La bordure des zircons botryoïdaux orientée vers l'intérieur des pseudomorphoses montre régulièrement une teinte grise plus claire sur les images en électrons rétrodiffusés (Fig. 9.10e-f). Comme dans le cas des pseudomorphoses à zircon de type-III-B, les pseudomorphoses à zircons de type-III-C peuvent également contenir des zircons automorphes de type-III-A. En plus de posséder des formes différentes, les deux types de zircon (III-A et III-C) montrent des teintes de gris différentes sur les images en électrons rétrodiffusés (Fig. 9.11a-b). Les zircons botryoïdaux forment une enveloppe autour des zircons automorphes.

### 9.3.3.2. Composition en éléments majeurs

Les compositions en éléments majeurs des zircons de type-III-C sont caractérisées par des concentrations faibles en  $\text{SiO}_2$  (29,3 %) et  $\text{ZrO}_2$  (57,4 %) et des concentrations particulièrement élevées en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,9 %),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,8 %) et  $\text{CaO}$  (1,2 %)(Tab. 9.2 et Fig. 9.2).

## 9.4. Origine des différents types de zircon : magmatique ou hydrothermale ?

### 9.4.1. Zircons de type-I : origine des zonations en secteurs

Les zircons de type-I sont présents sous forme de cristaux isolés le plus souvent inclus dans des cristaux de feldspaths alcalins ou d'amphiboles. Ces relations indiquent que les zircons ont cristallisé relativement tôt et suggèrent une origine magmatique. Ils sont caractérisés par des zonations en secteurs à compositions variables, les zones les plus claires étant plus riches en Th que les zones sombres, plutôt enrichies en Y. Ces zones sont totalement dépourvues d'inclusions, et l'on peut considérer que ces éléments ont été incorporés dans la structure du zircon. Les mécanismes d'incorporation d'éléments dans la structure du zircon dépendent essentiellement de leur rayon ionique et du site dans lequel ils se substituent. Le zircon possède deux sites structuraux différents ; le site du Si de coordination 4 (rayon ionique ( $r$ )=0,26 Å) et le site du Zr de coordination 8 ( $r$ =0,84 Å). Les rayons ioniques du Th ( $r$ =1,05Å) et de Y ( $r$ =1,019Å) sont plus proches de celui du Zr et sont donc susceptibles d'être incorporés à sa place. Cette substitution est confirmée par la corrélation entre ces éléments montrée sur la figure 9.12a. Pour respecter l'équilibre des charges, d'autres substitutions sont nécessaires. Il existe une corrélation entre P et Si, mais cette substitution se fait à des niveaux très faibles (Fig. 9.12b) et ne peut à elle seule compenser le déséquilibre de charge entraîné par l'incorporation de Th et Y. La corrélation montrée à la figure 9.12c suggère que le mécanisme de substitution complet implique des substitutions couplées entre Si et P d'une part et Zr, Hf avec TR, Th et U d'autre part.

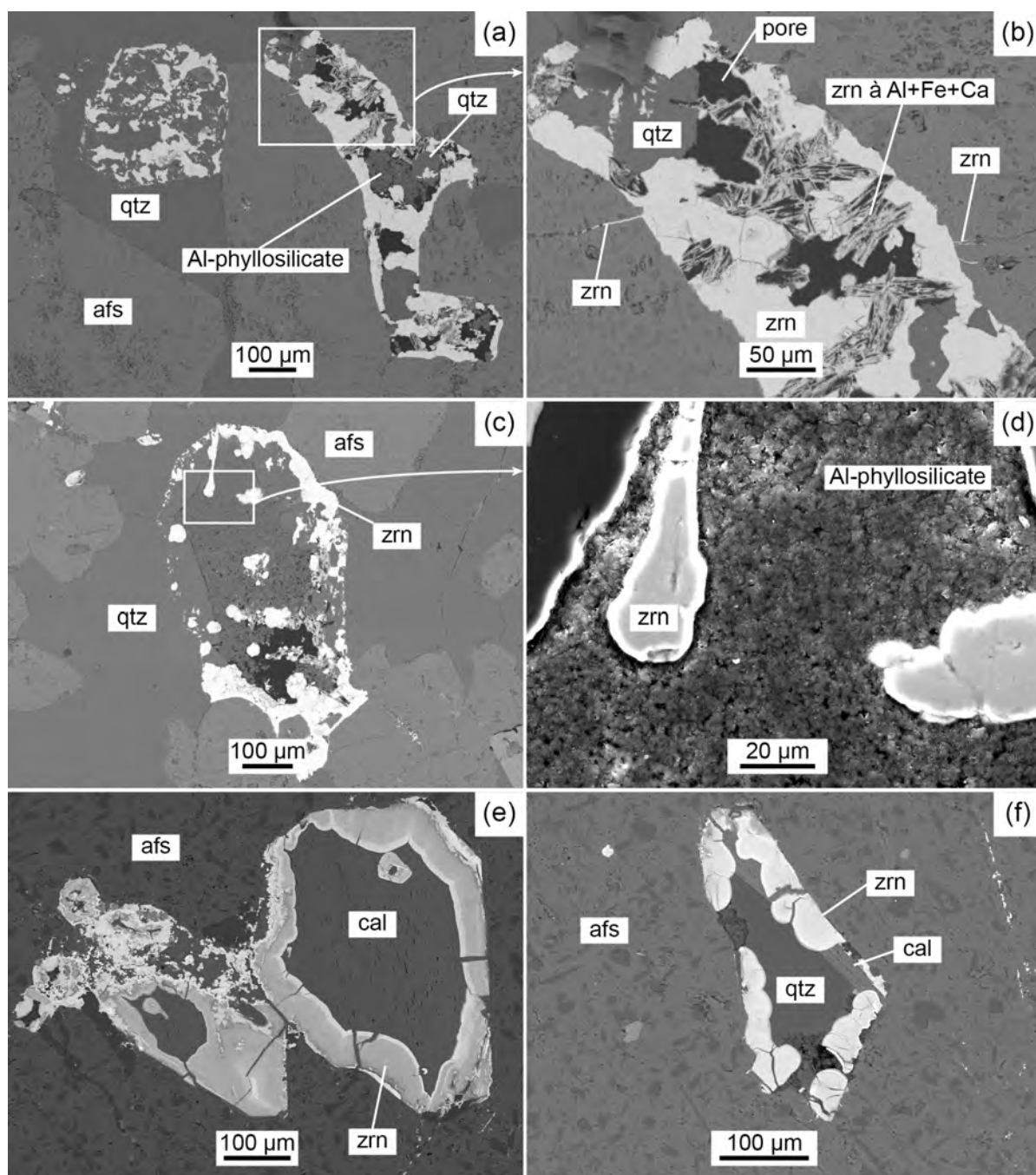


Fig. 9.10.: Images en électrons rétrodiffusés de zircons de type-III-C. (a) Pseudomorphoses à zircon (zrn), quartz (qtz), phyllosilicate d'Al. (b) Agrandissement de l'image (a) montrant que les pseudomorphoses contiennent également des vides et des zircons riches en Al, Fe et Ca. (c) Pseudomorphose à zircon, quartz et phyllosilicate d'Al. (d) Agrandissement de l'image (b) montrant un zircon botryoïdal entouré de phyllosilicate d'Al. (e) Pseudomorphose au cœur d'un feldspath alcalin perthitique à zircon et calcite (cal). Le zircon tapisse le bord de la pseudomorphose et montre une zonation du cœur vers la bordure. (f) Pseudomorphose à zircon, quartz et calcite dans un feldspath alcalin perthitique.

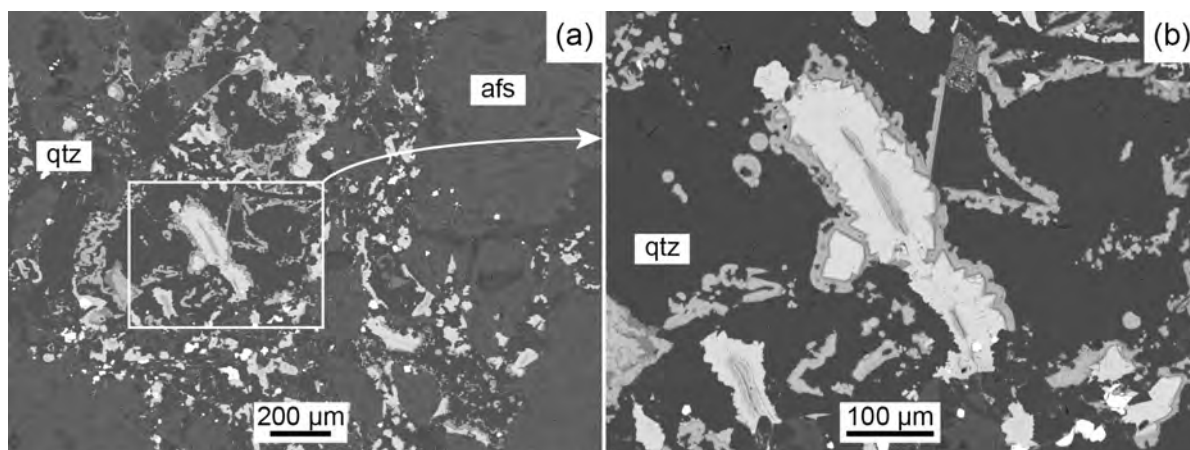


Fig. 9.11.: Images en électrons rétrodiffusés de zircons de type-III-C et III-A dans une pegmatite. (a) Pseudomorphose à zircons de type-III-A (gris clair) et de type-III-C (gris foncé). (b) Agrandissement de l'image (a) montrant la croissance épitaxiale de zircon de type-III-C (gris foncé) sur un zircon de type-III-A (gris clair).

Ce type de zonation a déjà été observé dans des zircons mais semble beaucoup moins courant que les textures oscillatoires classiquement observées dans les zircons ignés (CORFU et al., 2003). Des zonations similaires en secteur ont été décrites dans des sphènes par PATERSON et STEPHENS (1992). Ils ont attribué ces zonations à des facteurs cinétiques (variations des taux de croissance des différentes faces) et à des changements rapides de composition du milieu de croissance pendant le développement du cristal. Ils se basent notamment sur le modèle développé par KOUCHI et al. (1983) qui montre que le partitionnement des éléments en trace dans un cristal varie avec le taux de croissance des faces. WATSON et LIANG (1995) ont proposé que ces zonations résultent de la compétition entre la vitesse de croissance des faces et la diffusion des éléments dans le réseau du cristal. Dans leur modèle, certaines faces sont initialement plus enrichies en certains éléments que d'autres (en fonction des propriétés cristallographiques des faces) et ces différences persistent durant la croissance du cristal si la diffusion des éléments dans le réseau est suffisamment lente. VAVRA et al. (1996) attribuent les zonations à des fluctuations et des inégalités de taux de croissance liées à la rugosité de la surface de croissance et au degré de saturation du milieu. L'étude que j'ai menée ne permet pas de choisir parmi les différents mécanismes proposés par ces auteurs. Par contre, tous ces modèles sont basés sur des expérimentations de croissance cristalline réalisées dans des liquides silicatés, et montrent que les zonations en secteur sont compatibles avec la nature primaire magmatique des zircons.

#### 9.4.2. Zones à inclusions des zircons de type-I : preuve d'une altération hydrothermale tardive

Les zircons de type-I sont également caractérisés par la présence de zones poreuses contenant des inclusions micrométriques riches en Th et Y. Ces zones sont sécantes

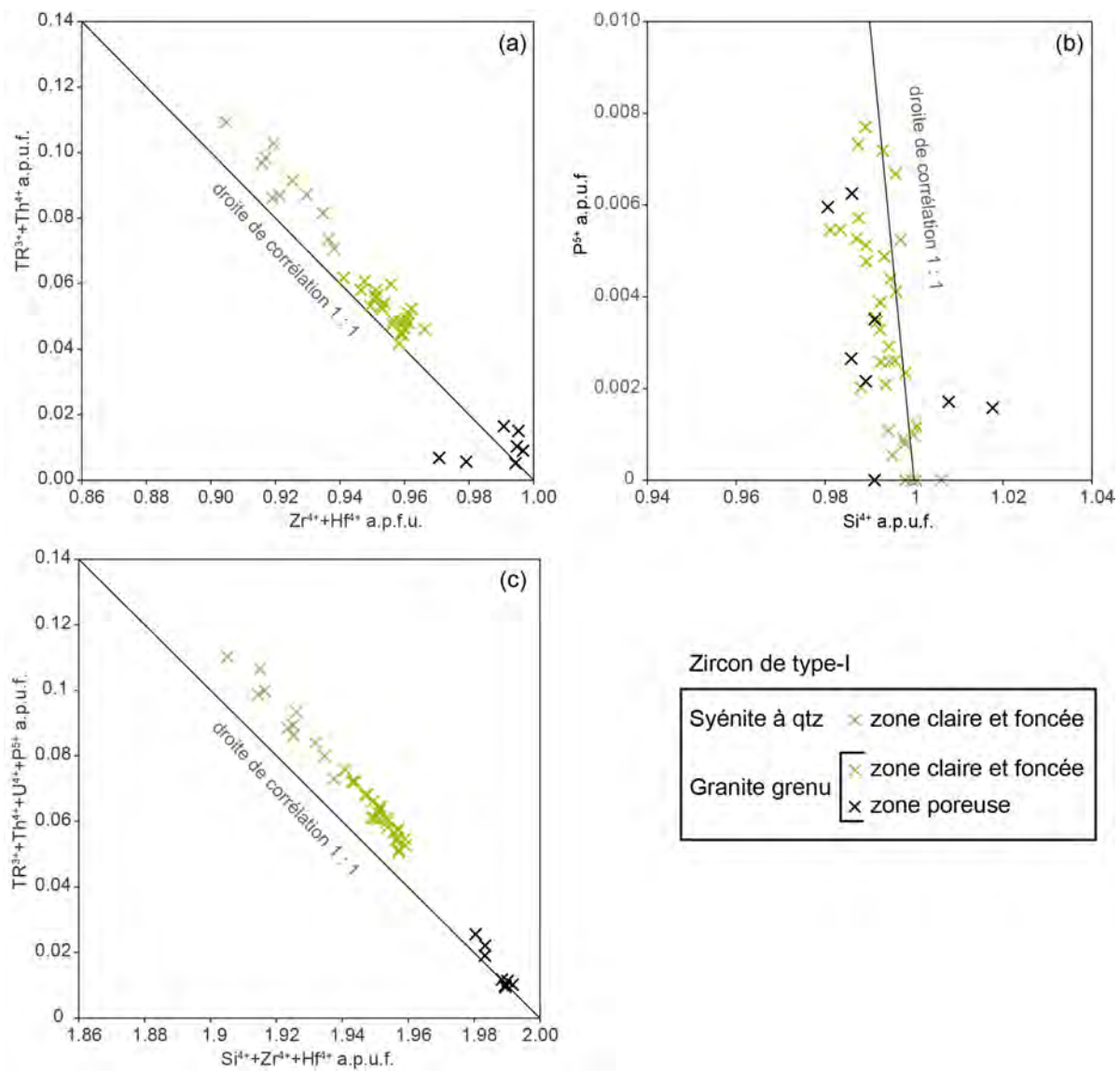


Fig. 9.12.: Diagramme de corrélation dans les zircons de type-I.

par rapport aux zones saines et se distinguent par une chute des concentrations en Y et Th. D'après ces caractéristiques, leur formation pourrait résulter d'un mécanisme d'altération par action d'un fluide hydrothermal. Ce processus a été décrit et expliqué en détail dans une étude réalisée sur l'altération de zircons dans une pegmatite alcaline du complexe de Zomba-Malosa au Malawi (SOMAN et al., 2010). Les auteurs montrent que ce remplacement peut être expliqué par un mécanisme de dissolution-reprécipitation et par les principes thermodynamiques qui gouvernent les systèmes « solution solide-solution aqueuse ». Dans leur modèle, le zircon primaire, dont la composition est celle d'une solution solide du type  $(\text{Zr,Y,Th})\text{SiO}_4$  a une solubilité plus élevée que celle du zircon pur dans une solution aqueuse. Cette différence de solubilité est le moteur qui force le zircon primaire à se rééquilibrer avec la solution. Le rééquilibrage a lieu à l'interface fluide/zircon où la dissolution du zircon primaire riche en Y et Th est immédiatement compensée par la précipitation d'un nouveau zircon appauvri en ces éléments, dont la composition est plus proche de celle d'un zircon pur. Avec le temps, la réaction de remplacement progresse vers l'intérieur du cristal. La création de porosité peut être expliquée par la plus grande solubilité et le volume molaire plus élevé du zircon primaire riche en Y et Th par rapport au zircon pur reprécipité. Le thorium et l'yttrium libérés par la dissolution de la solution solide de zircon précipitent sous forme de phases de type  $\text{Y-ThSiO}_4$ . Le fluide hydrothermal responsable de cette altération a probablement été exsolvé en fin de cristallisation de la syénite à quartz et du granite. Cependant, l'intensité de cette altération semble varier avec la nature de la roche. En effet, dans la syénite à quartz, les zones poreuses à inclusions sont restreintes à une fine frange en bordure des zircons alors que dans le granite grenu elles sont largement développées. De même, l'altération des amphiboles dans la syénite à quartz est localisée alors qu'elles sont presque totalement remplacées dans le granite grenu. Ces observations indiqueraient que le granite grenu a exsolvé une plus grande quantité de fluide hydrothermal que la syénite à quartz.

### 9.4.3. Zircons de type-II : des profils de TR inhabituels

Les profils de TR des zircons magmatiques ont été rapportés dans de nombreuses études et leurs caractéristiques sont aujourd'hui bien connues (HOSKIN et SCHALTEGGER, 2003; HANCHAR et WESTRENEN, 2007). Ils sont caractérisés par une pente positive entre le La et le Lu, par des anomalies positive en Ce et négative en Eu, par un fort enrichissement en TR lourdes par rapport aux TR légères et par des rapports  $(\text{Lu/Gd}) > 10$ . Un exemple de profil de TR typique de zircons magmatiques est donné sur la figure 9.13a. La pente positive du La au Lu s'explique par une compatibilité croissante des TR dans la structure des zircons avec l'augmentation de leur numéro atomique (et la diminution de leur rayon ionique). Les anomalies en Ce et Eu sont généralement attribuées au fait que contrairement aux autres TR, ces éléments ne sont pas uniquement trivalents mais existent également sous la forme  $\text{Ce}^{4+}$  et  $\text{Eu}^{2+}$  (HOSKIN et SCHALTEGGER, 2003). Le  $\text{Ce}^{4+}$ , du fait de sa charge et de son rayon ionique, se substitue plus facilement au  $\text{Zr}^{4+}$  que les autres TR. Dans un magma, le rapport  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  est d'autant plus élevé que celui-ci est oxydé et tout zircon cristallisant dans un tel magma possèdera une anomalie positive en Ce plus marquée. À l'inverse, l' $\text{Eu}^{2+}$  est moins compatible dans la structure



---

du zircon. Or, en condition oxydante (indiquée par l'anomalie positive en Ce), l'Eu prend essentiellement la forme  $\text{Eu}^{3+}$  et aucune anomalie ne devrait être observée. La présence paradoxale de cette anomalie est généralement expliquée comme étant une caractéristique héritée du magma à partir duquel les zircons ont cristallisé.

Les profils de TR des zircons de type-II partagent certaines caractéristiques des zircons magmatiques, en particulier les anomalies en Eu et en Ce. L'anomalie négative en Eu est bien marquée et de même intensité sur tous les profils de TR des zircons de type-II. Cette anomalie est également présente sur les profils de TR roche totale des filons de granite alcalin (voir Fig. 12, section 5) ainsi que dans les clinopyroxènes et amphiboles associés aux zircons (Figs. 6.1a et 6.2a). Son origine a été discutée dans la section 5 et est expliquée par le fractionnement précoce des plagioclases lors de l'évolution du magma parent du complexe d'Ambohimirahavavy. Cette caractéristique semble donc être directement héritée des propriétés du magma. L'anomalie positive en Ce est également présente sur tous les profils de TR des zircons de type-II mais son intensité varie d'un zircon à l'autre (1,1 à 16,0) et au sein d'un même zircon (e.g. échantillon AM114). Ce type de variations à l'intérieur d'un cristal de zircon n'a, à notre connaissance, jamais encore été observé dans des zircons magmatiques. Mais ce qui différencie encore davantage les zircons de type-II des zircons magmatiques est d'une part leur enrichissement en TR légères par rapport aux TR lourdes et d'autre part la pente faiblement positive à nulle de la portion à TR lourdes ( $(\text{Lu}/\text{Gd})=[0,2-6,1]$ ). L'enrichissement en TR légères pourrait s'expliquer par la cristallisation précoce de phases riches en TR lourdes appauvrissant ainsi le magma résiduel en ces éléments. Dans l'échantillon AM39, le zircon cristallise avec de la monazite-(Ce) et de la chevkinite-(Ce), deux minéraux particulièrement riches en TR légères. Leur cristallisation appauvrit donc davantage le magma résiduel en TR légères relativement aux TR lourdes. Un zircon cristallisé à partir de ce magma résiduel devrait donc être davantage enrichi en TR lourdes par rapport aux TR légères et ne peut expliquer le profil de TR observé. Dans les échantillons AM46 et AM114, les zircons sont associés à du pyrochlore, minéral également riche en TR légères. Les autres minéraux majeurs des pegmatites (feldspath alcalin, ægyrine, fluoro-arfvedsonite et quartz) sont pauvres en TR et leur cristallisation ne joue qu'un rôle mineur sur le fractionnement des TR dans le magma. Il est donc peu probable que l'enrichissement en TR légères des zircons de type-II soit lié à la cristallisation d'autres phases dans le magma et semble plutôt refléter la composition du milieu de cristallisation.

Pour tenter d'expliquer les profils de TR atypiques des zircons de type-II, il est intéressant de regarder les caractéristiques de zircons hydrothermaux. Dans la littérature, très peu de cas de véritables « zircons hydrothermaux » (i.e. cristallisés à partir d'un fluide hydrothermal) ont été décrits, ce terme ayant le plus souvent été utilisé pour nommer des zircons ignés altérés par des fluides (HOSKIN, 2005). J'ai sélectionné trois études rapportant les compositions en éléments en trace de populations de zircons magmatiques et hydrothermaux. Dans chacune de ces études, la nature magmatique ou hydrothermale des zircons a été établie à partir de critères minéralogiques et texturaux : (1) HOSKIN (2005) s'est intéressé aux zircons du pluton zoné de Boggy Plain (E de l'Australie). Les zircons ont cristallisé dans une aplitite et sont associés à de la scheelite, de la molybdenite, de la thorite et du rutile. Les zircons hydrothermaux forment des surcroissances autour de

zircons magmatiques ou plus rarement, apparaissent sous forme de cristaux individuels. (2) PETTKE et al. (2005) ont étudié les compositions des zircons du granite de Mole minéralisé en Sn-W (E de l'Australie). Les zircons magmatiques ont été échantillonnés dans des cristaux de quartz qui proviennent d'un échantillon de granite porphyrique ne présentant aucune trace d'altération. Les zircons hydrothermaux étaient en inclusions dans des cristaux de quartz hydrothermaux de veines minéralisées. (3) YANG et al. (2014) ont rapporté les compositions des zircons du granite alcalin de Baerzhe, minéralisé en Zr, TR et Nb (NE de la Chine). Les zircons magmatiques ont été échantillonnés dans l'unité stérile, en inclusions dans du quartz, ou interstitiels entre le microcline, le quartz et l'arfvedsonite. Les zircons hydrothermaux ont été échantillonnés dans la zone minéralisée, en inclusions dans du quartz ou le long des bordures de grains de microcline, albite, ægyrine et quartz.

Dans la figure 9.13a, j'ai comparé les profils en TR des zircons magmatiques et hydrothermaux des trois études citées précédemment avec les profils des zircons de type-II d'Ambobimirahevavy. Les profils de TR des zircons de type-II d'Ambobimirahevavy se distinguent nettement des zircons magmatiques des granites de Boggy Plain et de Baerzhe par leur enrichissement en TR légères par rapport aux TR lourdes et par la faible intensité de leur anomalie en Ce. Ils possèdent en revanche des enrichissements en TR légères similaires aux zircons hydrothermaux de ces deux granites. Ces différences et similitudes soutiendraient l'idée d'une origine hydrothermale pour les zircons de type-II d'Ambobimirahevavy. Ils montrent cependant des différences, notamment au niveau de la pente de la portion à TR lourdes, nettement positive chez les zircons hydrothermaux de Boggy Plain et de Baerzhe alors qu'elle est faiblement positive à nulle chez les zircons de type-II d'Ambobimirahevavy. Les zircons hydrothermaux du granite Mole représentent un cas particulier, car ils ne possèdent pas les caractéristiques géochimiques de ceux des autres granites (enrichissement en TR légères et faible anomalie en Ce) mais ressemblent fortement aux profils des zircons magmatiques. En se basant sur cette différence, PETTKE et al. (2005) suggèrent de ne pas se baser uniquement sur les caractéristiques géochimiques des zircons pour déterminer leur nature (magmatique ou hydrothermale).

Une autre comparaison peut être réalisée en utilisant les deux diagrammes de discrimination des zircons hydrothermaux et des zircons magmatiques proposés par HOSKIN (2005) (Fig. 9.13c-d). Dans la figure 9.13c, les compositions des zircons de type-II forment un alignement qui s'étend de la limite inférieure de la boîte magmatique jusqu'à la boîte hydrothermale. Dans la Figure 9.13d, les compositions des zircons de type-II forment également un alignement qui débute à droite de la boîte magmatique et qui se prolonge jusque dans la boîte des zircons hydrothermaux. Dans ces deux diagrammes, les zircons de l'échantillon AM39 sont tous en dehors de la boîte hydrothermale, ceux de l'échantillon AM46 sont tous dans la boîte hydrothermale alors que ceux de l'échantillon AM114 sont situés, selon le secteur analysé, soit dans la boîte hydrothermale soit proche de la boîte magmatique. Ces variations pourraient illustrer des conditions de cristallisation évoluant d'un stade tardi-magmatique (subsolidus) vers un stade hydrothermal, dans un magma déjà extrêmement évolué, riche en fluor et en alcalins.

Les zircons de type-II possèdent les mêmes zonations en secteurs à compositions variables que les zircons de type-I. Les zones les plus claires sont plus riches en U et Th,

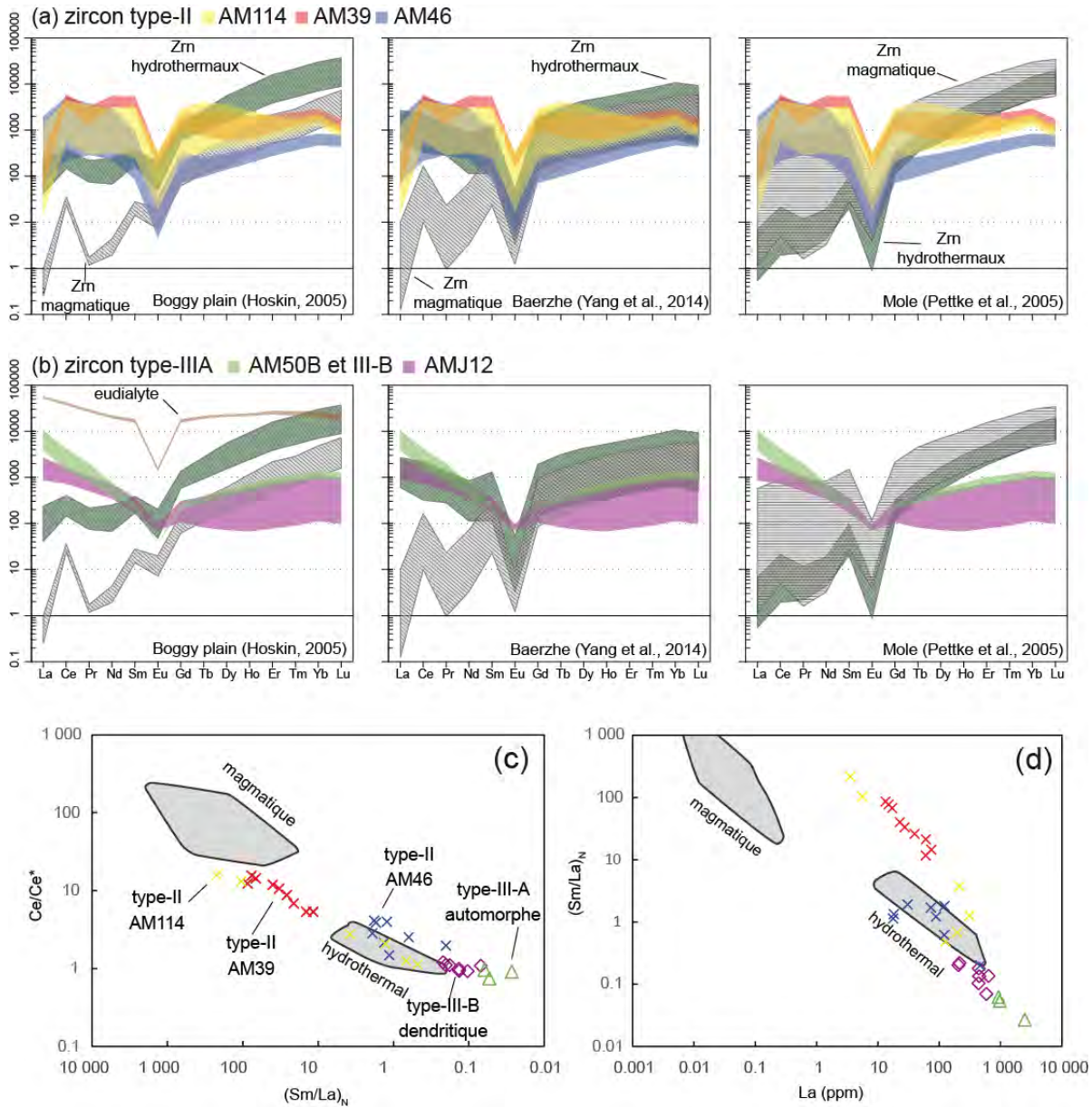


Fig. 9.13.: (a) Comparaison des profils de TR des zircons de type-II et (b) de type-III d'Ambohimirahavavy avec les profils de TR des zircons hydrothermaux (rayés verts) et magmatiques (rayés gris) du granite de Boggy Plain (HOSKIN, 2005), du granite de Baerzhe (YANG et al., 2014) et du granite de Mole (PETTKE et al., 2005). (c-d) Représentation graphique de la composition des zircons de type-II et de type-III-A dans le diagramme de discrimination des zircons magmatiques et des zircons hydrothermaux d'après HOSKIN (2005).

en TR légères et en HFSE que les secteurs sombres. Certaines sections montrent des relations géométriques entre les secteurs, en particulier sur la figure 9.4d où les différents secteurs dessinent une forme en sablier. Cette observation suggère que les différences de composition des secteurs soient liées aux propriétés des faces de même orientation cristallographique. Cette étude nous montre que ce type de zonation connu dans les zircons ignées peut également exister dans les zircons qui cristallisent dans des conditions subsolidus.

#### 9.4.4. Zircons de type-III : des compositions et des faciès très atypiques

Les zircons de type-III sont tous présents dans des pseudomorphoses et se sont donc formés durant un stade hydrothermal, par remplacement d'un minéral préexistant que nous avons identifié comme étant l'eudialyte (voir section 7). Bien que présentant une grande variété de textures, ils partagent des caractéristiques chimiques communes. Tous possèdent en quantité variable du Ca et du Fe (ainsi que de l'Al dans les types III-B et III-C), éléments réputés incompatibles dans la structure du zircon. Les rayons ioniques du Ca (1,12 Å),  $\text{Fe}^{3+}$  (0,78 Å) et Al (0,39 Å) ne sont pas compatibles avec les deux sites structuraux du zircon et doivent donc être incorporés dans des sites interstitiels (HOSKIN et SCHALTEGGER, 2003). Les zircons de type-III-C, qui sont particulièrement enrichis en ces trois éléments (Fig. 9.2), ont cristallisé en surcroissance sur des zircons de type-III-A, beaucoup moins riches en ces trois éléments. Cette relation suggère que le fluide hydrothermal à partir duquel ont cristallisé les zircons de type-III a changé de composition au cours du temps et s'est enrichi en Ca, Fe et Al dans les stades les plus tardifs.

Les profils de TR des zircons de type-III-A et III-B se distinguent nettement de tous les autres profils de zircon (Fig. 9.13b). Ils possèdent une forme en V qui ne reproduit ni les caractéristiques des zircons magmatiques, ni celles des zircons hydrothermaux des autres granites. J'ai ajouté également sur cette figure, le profil de TR d'eudialytes des pegmatites qui en de rares endroits n'ont pas été totalement remplacées. La forme des profils des zircons de type-III et de l'eudialyte sont comparables, montrant une portion à TR légères avec une pente négative et une portion à TR lourdes à pente nulle. Ces similitudes pourraient résulter de l'héritage des caractéristiques géochimiques de l'eudialyte par les zircons de type-III durant le processus de remplacement.

Les zircons de type-III-B sont caractérisés par leurs textures en dendrites. La géométrie particulière de ces objets est généralement expliquée par un phénomène d'agrégation limitée par diffusion (diffusion-limited aggregation = DLA). C'est un processus de croissance fractale qui permet d'expliquer la forme d'objets naturels à géométrie complexe tels que les flocons de neige, le corail ou les éclairs. Le terme diffusion signifie que les particules se déplacent de manière aléatoire avant de s'agréger à la structure. La concentration des particules étant considérée comme faible, la croissance se fait particule par particule, la diffusion est donc considérée comme le facteur qui limite la croissance de la structure. Mais le modèle de DLA n'explique pas toutes les caractéristiques des



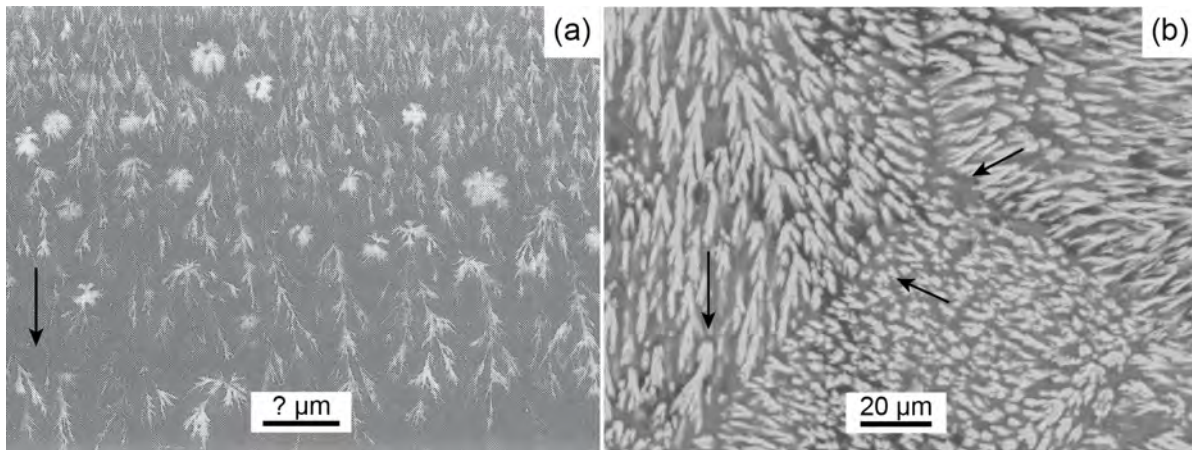


Fig. 9.14.: (a) Dendrites de pyridinate cristallisées dans l'expérience de BADIN (1996, voir texte pour la description de l'expérience). (b) Zircons dendritiques de type-III. Dans les deux cas, les dendrites se développent selon une direction préférentielle (indiquée par les flèches noires). Toutes les dendrites de pyridinate sont orientées dans la même direction alors que dans les pseudomorphoses, les zircons dendritiques s'organisent en différents secteurs. Dans un secteur, les dendrites ont la même orientation, mais les orientations varient d'un secteur à l'autre.

dendrites, notamment la variabilité de leur dimension fractale (grandeur qui traduit la façon qu'à un objet fractal de remplir l'espace) alors que dans le modèle DLA, cette valeur est unique (CHOPARD et al., 1991). BADIN (1996) propose un autre processus appelé croissance fractale par diffusion linéaire accélérée. Il a reproduit expérimentalement les formes des dendrites en faisant croître des cristaux de pyridinate de mercure dans un gel d'Agar (polymère de galactose) (Fig. 9.14a). L'expérience a consisté à mettre en contact une solution aqueuse de pyridine avec un gel d'Agar sur une durée de 5 à 15 jours. Au contact, la pyridine diffuse dans le gel selon un front horizontal et la vitesse de croissance devrait être la même pour toutes les tiges. Il observe cependant des vitesses de croissance variables, notant que certaines tiges dépassent largement la taille moyenne des cristaux. Pour expliquer ce phénomène, il propose qu'à l'interface gel/cristal, la pyridine, en plus de s'accumuler et faire grossir le cristal déjà existant, précipite des micro-cristaux en forme d'aiguillettes du côté du gel. Les cristaux principaux (tiges) entrent ensuite en contact avec ces aiguillettes et prennent l'aspect d'une série superposée de motifs en Y. Les branches des tiges principales se forment ensuite à partir de certaines aiguillettes. Les dendrites créées dans l'expérience de Badin reproduisent assez fidèlement les caractéristiques texturales des zircons dendritiques des pseudomorphoses, à savoir l'allongement des dendrites selon une direction préférentielle et le parallélisme entre les différentes tiges (Fig. 9.14b). La croissance des zircons dendritiques a donc probablement eu lieu dans un gel siliceux. Les orientations multiples observées dans les pseudomorphoses résultent probablement d'une cristallisation simultanée sur plusieurs fronts.





# 10. Eudialyte et minéraux riches en HFSE

## Sommaire

---

10.1. Textures des eudialytes . . . . .	202
10.2. Chimie des eudialytes . . . . .	204
10.2.1. Éléments majeurs . . . . .	204
10.2.2. Éléments en trace . . . . .	204
10.3. Autres minéraux riches en métaux rares du granite agpaï- tique, ægyrine et amphibole . . . . .	206
10.4. Variations de composition en éléments majeurs et mineurs des eudialytes . . . . .	212

---

Le nom eudialyte inclut un ensemble de silicates complexes de Na-Ca-Zr et TR comprenant actuellement vingt deux espèces. L'eudialyte *stricto sensu* a la formule  $\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})(\text{O},\text{OH},\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl},\text{OH})_2$ . Dans la suite de cette section, j'utilise le terme d'eudialyte pour l'ensemble des minéraux dont la composition se rapproche de cette formule. L'eudialyte est caractéristique des roches magmatiques évoluées, hyperalcalines agpaïtiques (voir section 3.1). On la trouve généralement en tant que minéral accessoire dans les syénites à néphéline riches en HFSE, plus rarement dans les roches sursaturées de type syénite à quartz. La présence d'eudialyte a été exceptionnellement décrite dans des filons de granite hyperalcalin, sur l'île de l'Ascension dans l'Atlantique Sud et dans le complexe de Straumsvola en Antarctique (HARRIS, CRESSEY et al., 1982; HARRIS et RICKARD, 1987). Elle apparaît à différents stades de cristallisation, par exemple, à un stade magmatique précoce dans les syénites à néphéline des complexes d'Ilímaussaq et de Khibina-Lovozero (SØRENSEN, 1997), alors que c'est une phase tardive à post-magmatique dans les complexes du Mont Saint Hilaire et de Tamazeght (SCHILLING, F. Y. WU et al., 2011).

Dans le complexe d'Ambohimirahavavy, l'eudialyte a été identifiée dès le début du XX<sup>e</sup> siècle par le minéralogiste Français A. Lacroix dans une roche granitique pegmatitique (LACROIX, 1915). Plus récemment, GANZEEV et GRECHISHCHEV (2003) ont mentionné la présence d'une roche contenant 20 à 30 % d'eudialyte. Les deux campagnes de terrain que j'ai réalisées et les travaux de forage de la compagnie d'exploration minière Tantalus Rare Earth AG m'ont permis de récolter de nouveaux échantillons des roches décrites par les précédents auteurs. J'ai de plus identifié l'eudialyte dans une syénite à néphéline de type-II.

Des études menées récemment ont montré qu'à partir des textures, des assemblages

minéralogiques et des compositions des eudialytes, il était possible d'identifier les processus magmatiques ou post-magmatiques ayant lieu au cours de la cristallisation de ces minéraux. Par exemple, MITCHELL et LIFEROVICH (2006) ont utilisé trois générations d'eudialyte tardi à post-magmatiques pour reconstruire les conditions de changement de pH du stade tardif agpaïtique dans le complexe de Pilansberg. SCHILLING, MARKS et al. (2009) ont combiné les données texturales et de composition des eudialytes pour comprendre les interactions entre les roches de type agpaïtiques contenant les eudialytes et un fluide carbonaté dans le complexe du Tamazeght. Plus récemment, en comparant des eudialytes de plusieurs complexes, SCHILLING, F. Y. WU et al. (2011) ont montré que compositions et stades de cristallisation des eudialytes étaient étroitement liés.

Dans la section qui suit, j'ai décrit les textures des différents types d'eudialyte et analysé leur composition en éléments majeurs et en éléments en trace. L'utilisation de ces données et des compositions des autres minéraux associées (nacareniobsite-(Ce), silicate Th-Ca-K, ægyrine et amphibole) me permettent de comprendre le comportement des métaux rares dans les magmas les plus évolués, sous-saturés et sursaturés.

## 10.1. Textures des eudialytes

Dans le complexe d'Ambohimirahavavy, les eudialytes ont été identifiées dans 3 types de roche : (1) un granite agpaïtique (GR-III, décrit dans la section 7), (2) une pegmatite hyperalcaline (GR-II, décrit dans la section 7) et (3) dans une syénite à néphéline de type-II (décrite dans la section 5). Dans ces trois types de roche, les eudialytes se distinguent clairement par leurs textures. Dans le granite agpaïtique, les cristaux sont souvent parfaitement automorphes, de tailles variables (0,1 à 2 mm), associés à de l'ægyrine, de l'albite, du microcline, une amphibole sodique, du quartz et des minéraux rares riches en HFSE tels que la nacareniobsite-(Ce) et un silicate de Th-Ca-K proche de la turkestanite (Fig. 10.1a-b). Ces minéraux sont également présents en inclusions dans l'eudialyte, souvent concentrés dans leur cœur ou sous forme de bandes concentriques parallèles aux textures de croissance de l'eudialyte (Fig. 10.1c-d). Ces textures indiquent que l'eudialyte est un minéral magmatique précoce qui cristallise dès le liquidus. Dans la pegmatite, les textures xénomorphes et la position interstitielle des cristaux d'eudialytes entre les feldspaths alcalins perthitiques témoignent d'une origine magmatique tardive (Fig. 10.1e-f). Elles englobent poecilitiquement de l'ægyrine et de l'arfvedsonite indiquant la cristallisation contemporaine de ces trois minéraux. Les cristaux sains sont rares, la plupart sont partiellement ou totalement altérés et remplacés par de nombreuses phases secondaires riches en HFSE et TR. Dans la syénite à néphéline de type-II, les eudialytes sont xénomorphes, forment des agrégats de petits cristaux (100 à 200 µm) en inclusions dans les feldspaths alcalins (Fig. 10.2a) et sont associées à de la titanomagnétite qu'elles entourent le plus souvent, indiquant une origine magmatique tardive. Les cristaux montrent régulièrement des zones partiellement altérées (Fig. 10.2b).

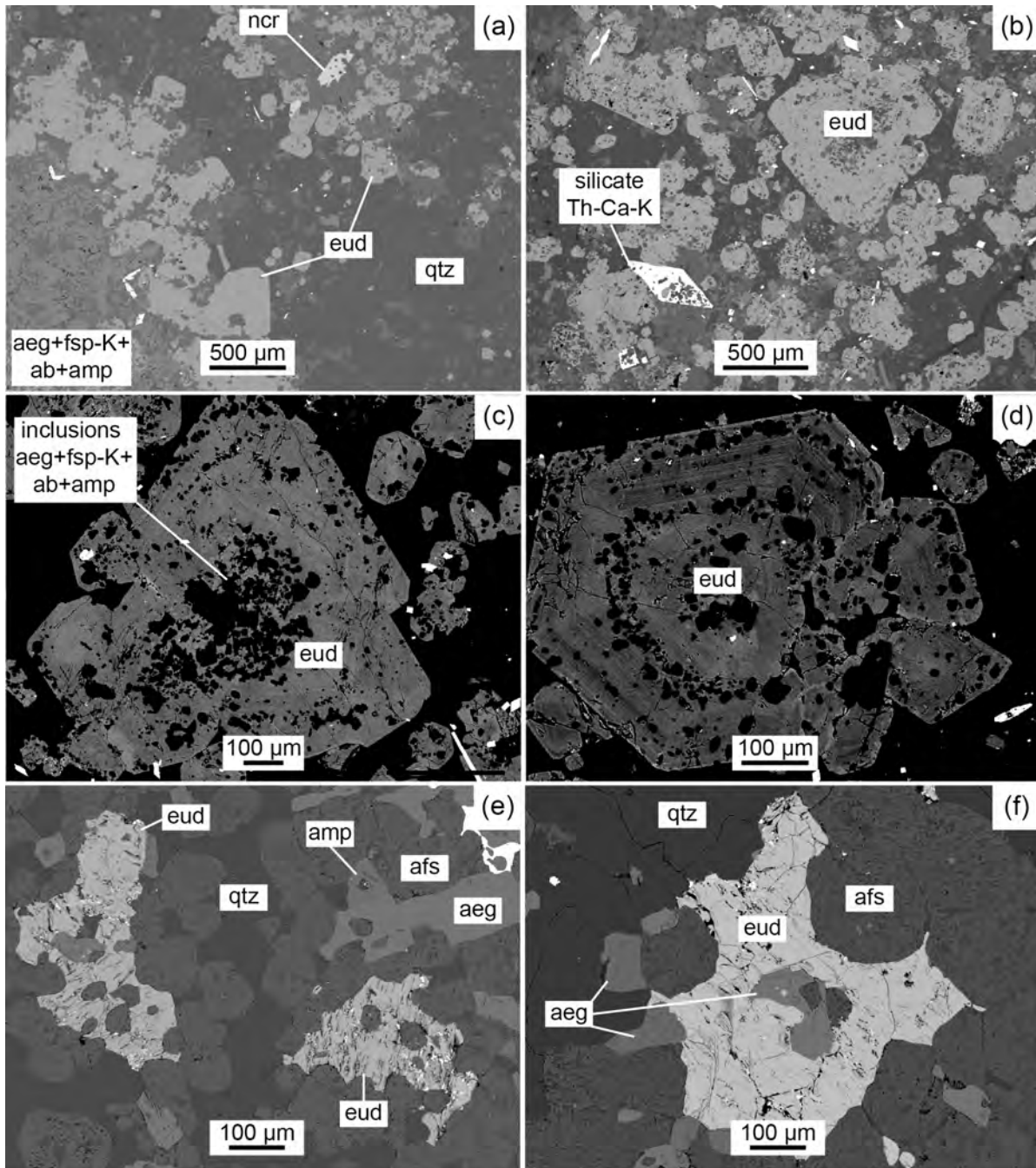


Fig. 10.1.: Images en électrons rétrodiffusés d'eudialyte automorphe dans le granite agpaïtique et d'eudialyte interstitielle dans la pegmatite. (a-b) eudialyte (eud) automorphe dans le granite agpaïtique. Le granite contient également du quartz (qtz), de l'ægyrine (aeg), du feldspath K (fsp-K), de l'albite (ab), de la nacareniobsite-(Ce) (ncr) et un silicate de Th-Ca-K. Tous ces minéraux se retrouvent également en inclusions dans l'eudialyte. (c-d) Eudialyte à zonation oscillatoire. Les inclusions minérales peuvent se retrouver au cœur de l'eudialyte ou former des couronnes autour du cœur. (e-f) Eudialyte interstitielle dans la pegmatite renfermant poecilitiquement du feldspath alcalin perthitique (afs) et de l'ægyrine.

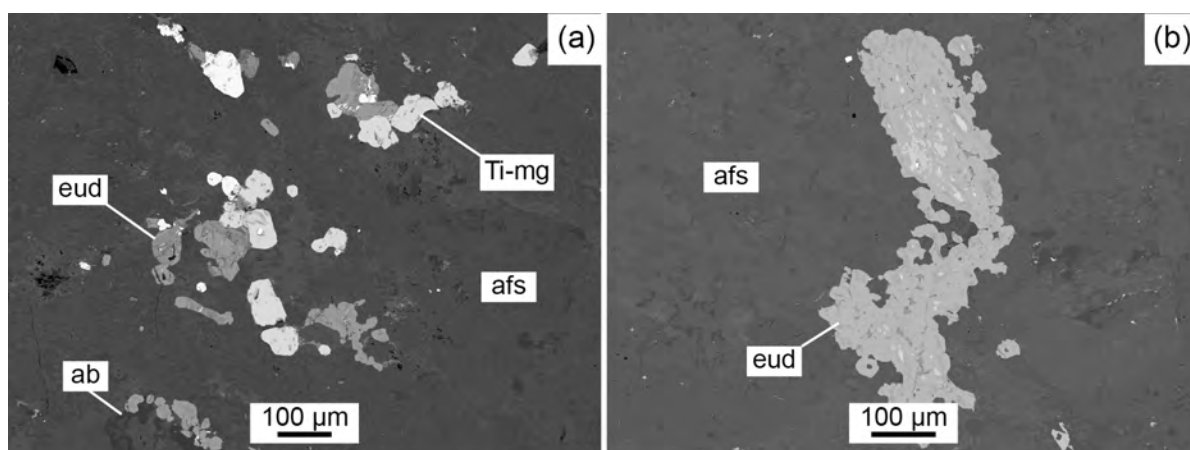


Fig. 10.2.: Images en électrons rétrodiffusés de l'eudialyte de la syénite à néphéline de type-II. (a) Eudialyte (eud) et titanomagnétite (Ti-mg) en inclusions dans du feldspath alcalin perthitique. (b) Eudialyte zonée en inclusion dans un feldspath alcalin perthitique.

## 10.2. Chimie des eudialytes

### 10.2.1. Éléments majeurs

Les analyses en éléments majeurs des eudialytes des trois types d'échantillons sont présentées dans le Tableau 10.1. Les formules structurales ont été calculées en se basant sur la somme des cations (Si,Al,Zr,Ti,Hf,Nb)=29 en utilisant les méthodes décrites par JOHNSEN et GRICE (1999) et PFAFF et al. (2010). Les eudialytes se distinguent principalement par leur teneur en Mn, Ca, Fe et TR. Les teneurs en Na sont plus élevées dans les eudialytes du granite agpaïtique, qui possède la composition roche totale la plus riche en  $\text{Na}_2\text{O}$  (7,19 %, section 7). En revanche, les teneurs en Si ne sont pas corrélées avec les compositions roches totales des roches hôtes. En effet, les eudialytes de la roche la plus riche en quartz (la pegmatite) sont les plus pauvres en  $\text{SiO}_2$ . Les teneurs en Zr sont similaires dans les eudialytes des trois types d'échantillons. Les eudialytes les plus riches en TR et Y sont celles de la pegmatite.

### 10.2.2. Éléments en trace

Les compositions en éléments en trace ont été déterminées dans les eudialytes du granite agpaïtique et de la pegmatite (Fig. 10.3a-b) et sont présentées en annexe D, à la fin de ce manuscrit. Elles n'ont pas pu être déterminées dans les eudialytes de la syénite à néphéline de type-II à cause de leur petite taille. Les TR sont enrichies d'environ quatre ordre de grandeur par rapport aux chondrites et leurs profils sont caractérisés par une forte anomalie négative en Eu ( $\text{Eu}/\text{Eu}^*=0,09$ ), par une portion des TR légères avec une pente négative similaire, et par des enrichissements variables en TR lourdes (Fig. 10.3a). Les TR lourdes sont plus enrichies dans les eudialytes de la pegmatite que dans celles du granite agpaïtique ( $(\text{La}/\text{Yb})_N = [2,0-2,8]$  et  $[4,5-5,2]$  respectivement). Je montre



Lithologie Échantillon	granite agpatitique EU03						pegmatite AM114				syénite à néphéline type-II T15			
	eudialyte		phase intermédiaire		zirconsilicate de Ca-Na		eudialyte		zirconsilicate de Ca		eudialyte		zirconsilicate de Ca-Na	
	n=12	σ	n=3	σ	n=4	σ	n=18	σ	n=10	σ	n=3	σ	n=2	σ
Minéral	10.1a à d		11.1b		11.1a-b		10.2a-b		11.4		10.2		11.2	
Figure														
Analyses														
SiO <sub>2</sub>	50.22	1.58	54.02	2.01	63.63	0.95	46.15	0.94	40.28	0.51	48.70	0.57	31.04	0.76
TiO <sub>2</sub>	0.18	0.06	0.19	0.12	s.l.d.	-	0.41	0.09	s.l.d.	-	0.05	0.04	0.82	0.13
ZrO <sub>2</sub>	10.94	0.36	10.92	0.22	19.70	0.80	10.61	0.24	33.29	0.48	11.61	0.40	23.24	1.01
HfO <sub>2</sub>	0.13	0.05	0.16	0.03	0.32	0.13	0.17	0.06	0.83	0.10	0.12	0.04	0.34	0.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s.l.d.	-	s.l.d.	-	s.l.d.	-	s.l.d.	-	1.11	0.22	s.l.d.	-	-	-
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.63	0.23	1.59	0.28	s.l.d.	-	2.92	0.23	s.l.d.	-	3.26	0.25	5.54	1.97
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.21	0.10	1.18	0.23	s.l.d.	-	1.57	0.08	s.l.d.	-	1.31	0.17	s.l.d.	-
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.62	0.15	2.29	0.31	s.l.d.	-	3.06	0.09	0.22	0.13	1.94	0.07	s.l.d.	-
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.01	0.11	n.a.	-	n.a.	-	1.16	0.21	s.l.d.	-	0.37	0.04	s.l.d.	-
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.28	0.13	0.35	0.08	s.l.d.	-	0.31	0.13	s.l.d.	-	b.d.	-	s.l.d.	-
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.29	0.22	s.l.d.	-	s.l.d.	-	0.58	0.22	s.l.d.	-	b.d.	-	s.l.d.	-
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	s.l.d.	-	s.l.d.	-	s.l.d.	-	s.l.d.	-	s.l.d.	-	b.d.	-	s.l.d.	-
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.60	0.16	1.54	0.05	1.44	0.29	3.61	0.15	s.l.d.	-	0.54	0.11	0.82	0.32
FeO	4.71	0.20	3.36	0.45	s.l.d.	-	4.18	0.14	1.13	0.16	6.40	0.17	4.44	0.22
MnO	1.88	0.17	2.00	0.11	s.l.d.	-	5.66	0.18	1.37	0.19	4.32	0.54	3.92	0.06
CaO	7.74	0.32	8.65	0.58	2.36	0.20	3.97	0.12	14.98	0.43	9.37	0.67	14.43	2.10
PbO	n.a.	-	0.25	0.14	s.l.d.	-	n.a.	-	1.15	0.29	n.a.	-	s.l.d.	-
Na <sub>2</sub> O	11.39	0.25	10.19	0.43	2.60	0.22	9.02	0.26	s.l.d.	-	10.37	0.59	10.27	0.00
K <sub>2</sub> O	0.41	0.03	0.32	0.03	s.l.d.	-	0.56	0.04	s.l.d.	-	0.21	0.02	s.l.d.	-
Cl	1.78	0.07	1.79	0.07	s.l.d.	-	1.87	0.06	s.l.d.	-	1.21	0.06	s.l.d.	-
O=Cl	0.40	-	0.40	-	-	-	0.42	-	-	-	0.27	-	-	-
Total	96.67		97.40		90.05		94.34		94.37		98.84		94.87	
formule structurale calculée sur (Si+Al+Zr+Ti+Hf+Nb)=29														
Si	25.79						25.25				25.26			
Ti	0.07						0.17				0.02			
Zr	2.74						2.83				2.94			
Hf	0.02						0.03				0.02			
Nb	0.38						0.72				0.76			
La	0.23						0.32				0.25			
Ce	0.49						0.61				0.37			
Nd	0.19						0.23				0.07			
Sm	0.03						0.03				0.00			
Gd	0.02						0.05				0.00			
Y	0.44						1.05				0.15			
Fe	2.02						1.91				2.78			
Mn	0.82						2.62				1.90			
Ca	4.26						2.33				5.21			
Na	11.35						9.57				10.42			
K	0.27						0.39				0.14			
Cl	1.55						1.73				1.07			

s.l.d. : sous la limite de détection ; n.a. : non analysé

Tab. 10.1.: Composition en éléments majeurs des eudialytes et des minéraux d'altération des eudialytes du complexe d'Ambohimirahavavy.

pour comparaison les profils de TR des eudialytes des deux seuls autres granites (île de l'Ascension et complexe de Straumsvola) dans lesquels ce minéral a été décrit (HARRIS, CRESSEY et al., 1982; HARRIS et RICKARD, 1987; SCHILLING, F. Y. WU et al., 2011). Les teneurs en TR sont du même ordre de grandeur que dans les eudialytes du complexe d'Ambohimirahavavy. La forme du profil de TR des eudialytes du granite de Straumsvola est comparable à celle des eudialytes du granite agpaïtique d'Ambohimirahavavy avec un enrichissement en TR lourdes plus faible. En revanche, les eudialytes du granite de l'Ascension se distinguent par une portion à TR légères avec une pente positive et un enrichissement en TR lourdes plus important.

Parmi les LILEs, le Rb est enrichi de deux ordres de grandeur, le Ba d'un seul. Les concentrations en Ba sont plus élevées dans les eudialytes du granite agpaïtique. Les concentrations en Sr sont proches dans les deux types d'eudialyte avec un enrichissement de un à deux ordres de grandeur par rapport aux chondrites. Le Pb montre une anomalie négative dans l'eudialyte du granite agpaïtique alors qu'elle est positive dans la pegmatite. Toutes les eudialytes sont appauvries en éléments compatibles (V et Co) et les enrichissements en Sc et en Zn sont similaires, supérieur d'environ un ordre de grandeur par rapport aux chondrites. Titane et Li montrent des anomalies fortement négatives par rapport à leurs éléments voisins. Les enrichissements en HFSE (Zr, Hf, Nb, Ta, Th, U et Sn) sont similaires et supérieurs à deux ordres de grandeur par rapport aux chondrites, à l'exception de U dont l'enrichissement dans l'eudialyte du granite agpaïtique est supérieur d'un ordre de grandeur aux eudialytes de la pegmatite.

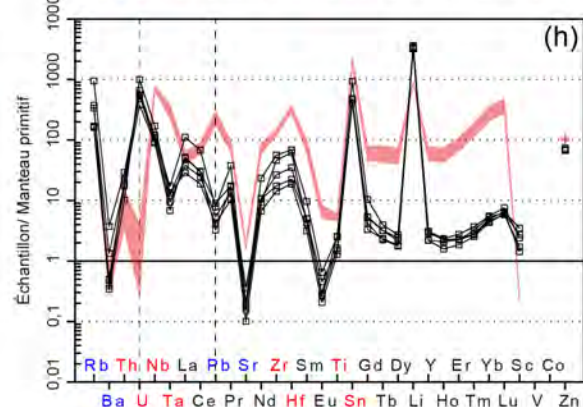
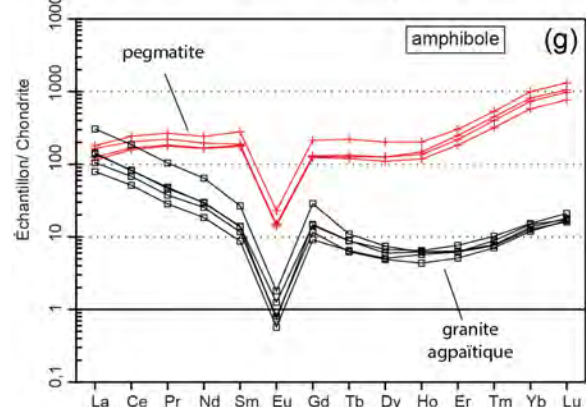
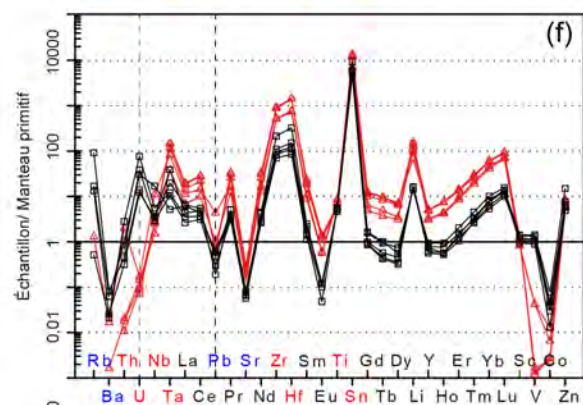
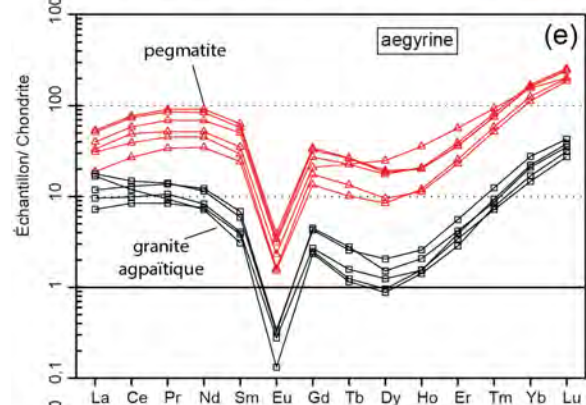
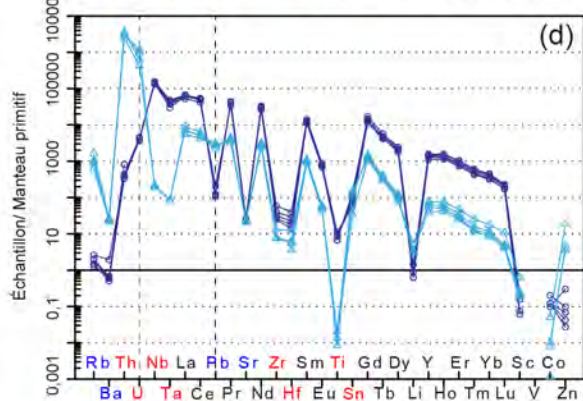
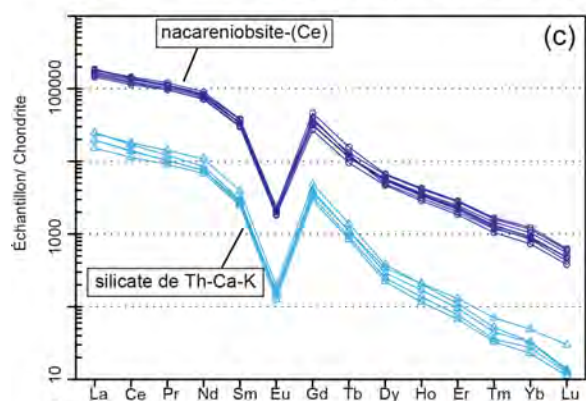
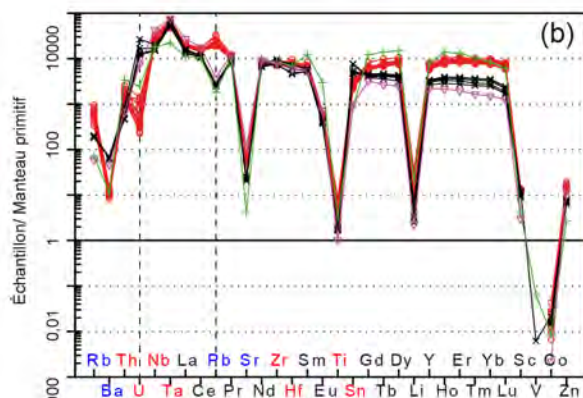
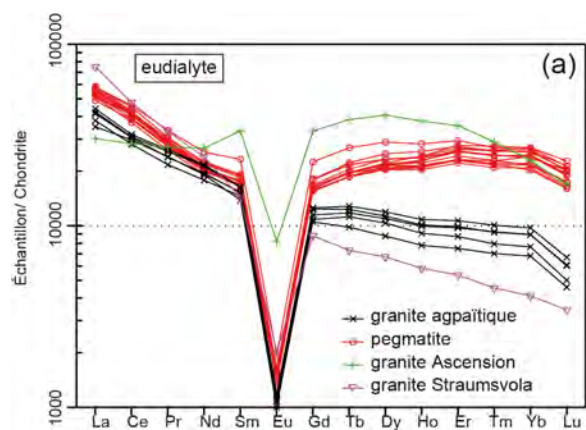
### 10.3. Autres minéraux riches en métaux rares du granite agpaïtique, ægyrine et amphibole

Le granite agpaïtique possède d'autres minéraux riches en métaux rares qui n'ont été décrits qu'à très peu d'endroits à travers le monde. Ces minéraux ont été cités et décrits rapidement dans la section 7 :

1. la nacreniobsite-(Ce) est un disilicate rare de Ti riche en TR de formule  $\text{Na}_3\text{Ca}_3(\text{Ce},\text{La})(\text{Nb},\text{Ti})(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{OF}_3$  (Tab. 10.2). Ce minéral apparaît en cristaux automorphes en forme de lattes allongées (Fig. 10.4a-b) renfermant des grains d'ægyrine,

---

Fig. 10.3. (page suivante): (a) Profils des TR normalisées au chondrite et (b) diagrammes multi-éléments normalisés au manteau primitif des eudialytes d'Ambohimirahavavy, de l'île de l'Ascension et de Straumsvola. Les données sont tirées de SCHILLING, F. Y. WU et al., 2011. (c) Profils des TR normalisées au chondrite et (d) diagrammes multi-éléments normalisés au manteau primitif de la nacreniobsite-(Ce) et du silicate de Th-Ca-K du granite agpaïtique d'Ambohimirahavavy. (e-g) Profils des TR normalisées au chondrite et (f-h) diagrammes multi-éléments normalisés au manteau primitif des clinopyroxènes et des amphiboles du granite agpaïtique d'Ambohimirahavavy. Les valeurs de la chondrite et du manteau primitif sont tirées de McDONOUGH et SUN (1995).



d'amphibole et de feldspaths.

2. un silicate de Th-Ca-K proche de la turkestanite (Tab. 10.2), un cyclosilicate rare de Th de formule  $(K, \square)(Ca, Na)_2ThSi_8O_{20} \cdot nH_2O$  appartenant au groupe de l'ekanite-steacyite. On le trouve en cristaux automorphes de forme losangique renfermant des grains d'aégyrine, d'amphibole et de feldspaths (Fig. 10.4c-d-e-f).

Ces deux minéraux ont généralement été décrits dans des syénites à néphéline alors que leur présence dans des roches sursaturées a été exceptionnellement signalée dans des granites du complexe Morro Redondo au Brésil (VILALVA et VLACH, 2010 ; VILALVA, VLACH et SIMONETTI, 2013). Le silicate de Th-Ca-K est systématiquement zoné, avec un cœur brun-orangé en lumière naturelle et une bordure transparente (Fig. 10.4c). Sur les images en électrons rétrodiffusés, le cœur est caractérisé par une texture hétérogène montrant un réseau de fines veinules très claires enrichies en U (Fig. 10.4f). Cette texture résulte probablement de la métamictisation poussée de la structure de ce silicate particulièrement riche en U et Th. La bordure est caractérisée par un gris plus clair que le cœur et est enrichie en Th (Fig. 10.4d-e).

Les profils de TR de ces deux minéraux ont une forme identique caractérisée par une anomalie négative en Eu, un enrichissement en TR légères par rapport aux TR lourdes et une pente entre La et Lu négative (Fig. 10.3c). La nacreniobsite-(Ce) est cependant plus riche en TR d'environ un ordre de grandeur que le silicate de Th-Ca-K. Les diagrammes multi-éléments sont caractérisés par des anomalies négatives en Ba, Sr, Zr, Hf et Li par rapport à leurs éléments voisins (Fig. 10.3d). Les profils se distinguent par leurs teneurs en Pb et Ti, le premier se substituant facilement avec U dans le silicate de Th-Ca-K alors que Ti est un élément majeur de la nacreniobsite-(Ce). De même, Th et U sont des constituants majeurs du silicate de Th-Ca-K alors que Nb et Ta sont des éléments majeurs de la nacreniobsite-(Ce).

Le pyroxène est une ægyrine de composition similaire aux ægyrines des pegmatites (Tab. 10.3). L'amphibole est une ferro-ferri-fluoro leakite, amphibole sodique riche en  $LiO_2$  (1,2 %), et se distingue des amphiboles de la pegmatite par des teneurs plus élevées en F (>4,0 % ; 2-3 % dans GR-II) et surtout en MgO (7,6 % ; <0,1 % dans GR-II).

Les profils de TR des ægyrines du granite agpaïtique possèdent une forme similaire à ceux des ægyrines de la pegmatite (anomalie négative en Eu) mais sont moins riches en TR d'environ un ordre de grandeur (Fig. 10.3e). Sur les diagrammes multi-éléments, les ægyrines du granite agpaïtique se distinguent par une anomalie positive en U et en V et sont moins riches en Zr, Hf et Li que les ægyrines de la pegmatite. Les profils en TR des amphiboles du granite agpaïtique se distinguent par un enrichissement en TR légères par rapport aux TR lourdes absent dans les amphiboles de la pegmatite. Sur les diagrammes multi-éléments, elles possèdent une anomalie clairement positive en U et en Li, négative en Pb, et sont appauvries en Nb et Ta par rapport aux amphiboles de la pegmatite.



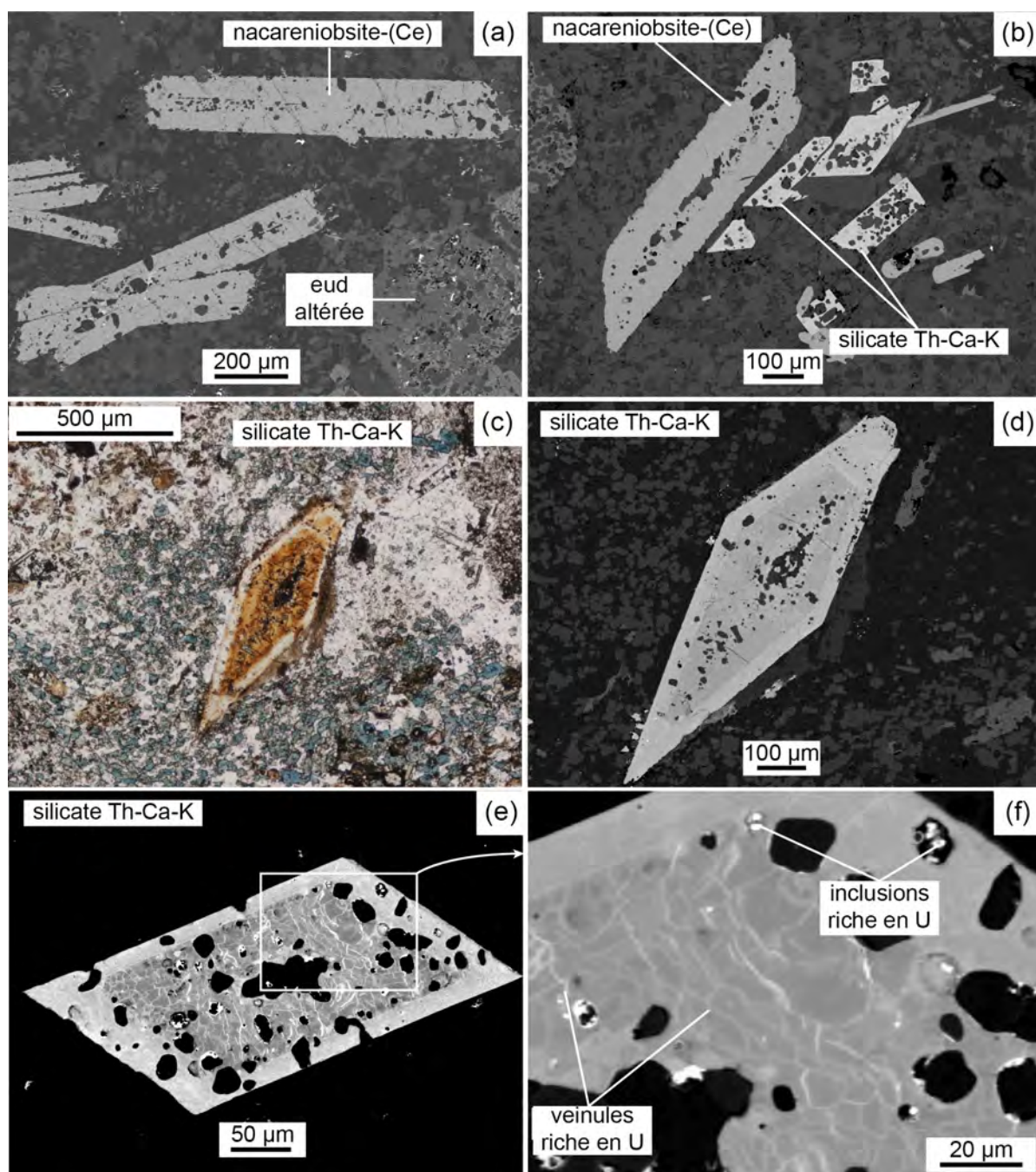


Fig. 10.4.: Images en électrons rétrodiffusés dans le granite agpaïtique montrant des cristaux de nacareniobsite-(Ce) et de silicate de Th-Ca-K. (a) Cristaux automorphes de nacareniobsite-(Ce) (ncr). (b) Cristaux automorphes de nacareniobsite-(Ce) et de silicate de Th-Ca-K ; ces deux minéraux sont riches en inclusions. (c) Photomicrographie lame mince et (d) image en électrons rétrodiffusés d'un cristal automorphe zoné de silicate de Th-Ca-K ; la zone centrale est riche en inclusions. (e) Cristal automorphe zoné de silicate de Th-Ca-K ; La partie centrale est lézardé de fines veinules très claires. (f) Agrandissement de l'image (e) montrant les veinules claires riches en U ainsi que des inclusions riches en U.



Minéral	Nacareniosite-(Ce)						Silicate de Th-Ca-K									
	Nbre d'analyses	n=5	σ	n=3	σ	n=5	σ	bordure		cœur						
SiO <sub>2</sub>	28.55	0.15	28.47	0.10	28.80	0.08	SiO <sub>2</sub>	49.83	1.22	48.70	3.21	47.06	1.33	48.38	1.68	
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	13.77	0.61	14.00	0.82	12.92	0.64	ThO <sub>2</sub>	27.98	0.79	28.37	0.05	18.68	5.06	19.83	2.21	
TiO <sub>2</sub>	1.60	0.31	1.51	0.13	1.97	0.32	UO <sub>2</sub>	1.85	0.33	1.59	0.04	2.16	0.38	7.55	0.79	
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.43	0.28	10.51	0.37	10.69	0.34	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.01	0.00	0.00	0.75	0.23	0.77	0.03	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.58	0.10	4.52	0.04	4.60	0.17	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.29	0.13	0.24	0.18	0.86	0.31	1.04	0.27	
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.76	0.14	4.10	0.41	3.87	0.33	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.79	0.28	0.52	0.20	1.90	0.52	1.69	0.34	
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.05	0.13	1.14	0.24	1.09	0.25	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18	0.11	0.18	0.12	0.60	-	0.45	0.35	
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.41	0.21	0.56	0.36	0.37	0.20	CaO	9.18	0.38	8.66	0.39	8.75	1.17	9.93	0.39	
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.19	0.16	0.48	0.29	0.34	0.35	MnO	0.64	0.83	1.21	1.18	2.99	0.67	1.18	0.10	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.51	0.08	0.42	0.11	0.53	0.05	FeO	0.14	0.08	0.37	0.28	0.37	0.17	0.24	0.20	
CaO	19.49	0.28	19.05	0.39	20.15	0.16	PbO	0.05	0.05	0.10	0.07	0.02	0.02	0.04	0.06	
Nb <sub>2</sub> O	10.48	0.58	10.54	0.07	9.90	0.18	Nb <sub>2</sub> O	1.15	0.33	0.85	0.24	0.41	0.08	0.46	0.06	
F	8.71	0.48	9.02	0.33	8.14	0.24	K <sub>2</sub> O	2.23	0.55	1.91	0.76	0.91	0.11	0.87	0.03	
O=F	3.67	0.20	3.80	0.14	3.43	0.10	Total	94.22	1.72	92.69	2.81	84.99	6.89	92.44	1.43	
Total	99.86	1.10	100.54	0.38	99.96	0.66										
Formule structurale calculée sur (O+F)=18																
Si	3.91	0.05	3.89	0.02	3.95	0.02										
Site T	3.91	0.05	3.89	0.02	3.95	0.02										
Nb	0.85	0.04	0.86	0.05	0.80	0.04										
Ti	0.16	0.03	0.15	0.01	0.20	0.03										
Ta	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00										
Site M <sup>(1)</sup>	1.02	0.02	1.02	0.04	1.01	0.01										
Na	2.78	0.14	2.79	0.03	2.64	0.05										
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.02										
Site M <sup>(2)</sup> + M <sup>(3)</sup>	2.78	0.14	2.79	0.03	2.69	0.05										
Ca	2.86	0.04	2.79	0.06	2.91	0.02										
TR, Y	1.06	0.02	1.09	0.04	1.09	0.02										
Site (M <sup>H</sup> +A <sup>P</sup> )	3.91	0.06	3.87	0.09	4.00	0.00										

Tab. 10.2.: Composition en éléments majeurs de la nacareniosite-(Ce) et du silicate de Th-Ca-K. La formule structurale de la nacareniosite-(Ce) a été calculé selon la méthode donnée par SOKOLOVA et HAWTHORNE (2008).

Échantillon	granite agpaïtique		
Minéral	ægyrine		ferro-ferri fluoro-leakite
SiO <sub>2</sub>	51.88	SiO <sub>2</sub>	54.52
TiO <sub>2</sub>	1.95	TiO <sub>2</sub>	0.37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09	ZrO <sub>2</sub>	n.a.
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)	27.34	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15
FeO(c)	3.57	MnO	0.90
MnO	0.23	FeO(c)	4.06
MgO	0.17	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)	16.63
CaO	0.66	ZnO	0.44
Na <sub>2</sub> O	13.10	MgO	7.59
K <sub>2</sub> O	0.00	CaO	0.44
ZrO <sub>2</sub>	0.00	Li <sub>2</sub> O	1.20
Total	98.97	Na <sub>2</sub> O	9.81
Formule structurale calculée sur 4 cations et 6 O		K <sub>2</sub> O	1.79
Si	2.00	H <sub>2</sub> O(c)	0.00
Al	0.00	F	4.72
Fe <sup>3+</sup>	0.79	Cl	0.01
Ti	0.06	O=F,Cl (c)	-1.99
Zr	0.00	Total	100.65
Mg	0.01	Formule structurale calculée sur 24(O,OH,F,Cl)	
Fe <sup>2+</sup>	0.12	Si	7.94
Mn	0.01	Al	0.03
Ca	0.03	Ti	0.05
Na	0.98	Zr	-
K	0.00	Fe <sup>3+</sup>	1.83
		Zn	0.05
		Mn <sup>2+</sup>	0.11
		Fe <sup>2+</sup>	0.49
		Mg	1.65
		Li	0.70
		Ca	0.07
		Na	2.77
		K	0.33
		OH	0.00
		F	2.00
		Cl	0.01

n.a. : non analysé; (c) : calculé

Tab. 10.3.: Composition en éléments majeurs de l'ægyrine et de l'amphibole du granite agpaïtique.

## 10.4. Variations de composition en éléments majeurs et mineurs des eudialytes

Les eudialytes des trois types de roche se distinguent nettement par leur composition en certains éléments majeurs, notamment au niveau de leurs teneurs en Ca, Fe, Mn et TR. La figure 10.5a reproduite d'après l'étude de SCHILLING, F. Y. WU et al. (2011) montre la composition en Fe et Mn d'eudialytes de roches alcalines sous- et sursaturées de différents complexes alcalins. Les auteurs ont montré que le rapport Mn/Fe des eudialytes cristallisées précocement était toujours plus faible et plus restreint que celui des eudialytes cristallisées tardivement. Cette tendance est vérifiée par les eudialytes du granite agpaïtique et de la pegmatite dont les valeurs sont respectivement proches des eudialytes des autres complexes cristallisées précocement (en rouge) et tardivement (en vert)(Fig. 10.5a), en accord avec l'interprétation de leurs textures. En revanche, les eudialytes de la syénite à néphéline forment un groupe à part, bien que leur texture indique une cristallisation tardive.

La figure 10.5b montre une corrélation négative entre les TR et Ca, ces deux éléments étant majoritairement incorporés dans le site M(1) de l'eudialyte (JOHNSEN et GRICE, 1999). J'ai également ajouté les analyses des eudialytes de granite et de syénite à néphéline de différents complexes (SCHILLING, F. Y. WU et al., 2011). À l'exception des eudialytes du Mont Saint-Hilaire, les eudialytes des granites de Straumsvola et de l'île de l'Ascension forment avec les eudialytes de la pegmatite d'Ambohimirahavavy un groupe distinct par rapport aux eudialytes des syénites à néphéline. Les eudialytes des roches sursaturées sont plus riches en TR et plus pauvre en Ca que les eudialytes des syénites à néphéline. Les eudialytes du granite agpaïtique ont des compositions intermédiaires entre ces deux pôles. L'enrichissement en TR des eudialytes des granites de Straumsvola, de l'île de l'Ascension et de la pegmatite d'Ambohimirahavavy peut s'expliquer par la cristallisation tardive de ces minéraux (à textures interstitielles) à partir de magma alcalins très différenciés particulièrement enrichis en éléments incompatibles. Les compositions hyperalcalines de ces magmas, particulièrement pauvre en Ca, ont favorisé l'incorporation des TR dans le site M(1) de l'eudialyte. De plus, les eudialytes sont les seuls minéraux à accepter les TR et captent donc la majorité des TR présentes dans le magma au moment de leur cristallisation. Le magma à l'origine du granite agpaïtique était davantage évolué et surement plus riche en TR mais il possédait également une plus grande proportion de Ca comme le prouve la cristallisation concomitante de la nacareniobsite-(Ce) et du silicate de Th-Ca-K. La compétition entre le Ca et les TR pour le même site cristallographique pourrait expliquer la proportion plus faible de TR incorporée par les eudialytes du granite agpaïtique. La prédominance du Ca dans la plupart des eudialytes des syénites à néphéline est probablement liée à une proportion plus élevée de Ca dans le magma.

Les eudialytes du granite agpaïtique et de la pegmatite se distinguent également par leurs teneurs en U, Pb et TR lourdes (Fig. 10.3b). L'enrichissement en U de l'eudialyte du granite agpaïtique est une caractéristique partagée par l'ægryrine, l'amphibole (Fig. 10.3f-h) et par le silicate de Th-Ca-K dans lequel l'uranium est un élément majeur. À l'inverse, dans la pegmatite, l'eudialyte, l'ægryrine et l'amphibole montrent toutes une anomalie

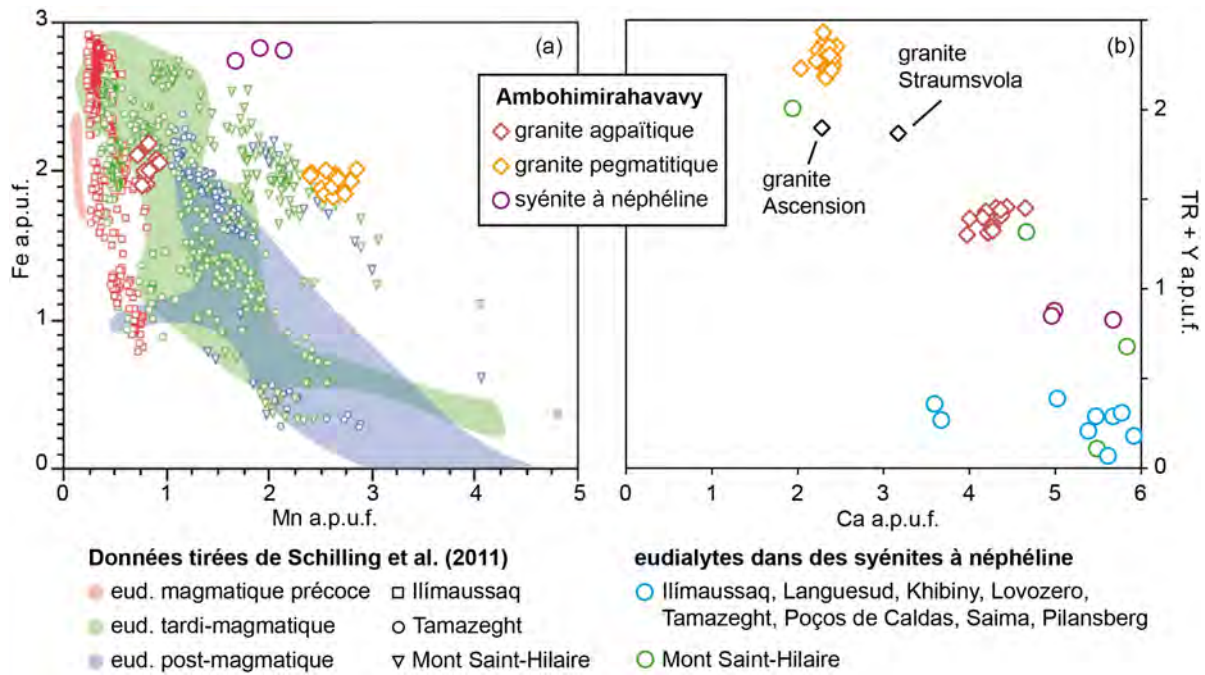


Fig. 10.5.: Diagrammes de corrélation (a) de Fe en fonction de Mn et (b) de TR+Y en fonction de Ca en atomes par unité de formule (a.p.u.f) dans les eudialytes du complexe d'Ambohimirahavavy.

négative en U. Ces observations suggèrent que l'uranium, élément très incompatible, était plus concentré dans le magma agpaïtique que dans le magma à l'origine de la pegmatite. Le cas du Pb est plus complexe puisque cet élément peut être présent sous trois états de valence ;  $Pb^0$ ,  $Pb^{2+}$  et  $Pb^{4+}$ . Cet état dépend des conditions d'oxydo-réduction du milieu, la forme  $Pb^{4+}$  étant stable dans des conditions plus oxydantes que les autres formes. Le  $Pb^{4+}$ , de même charge et de rayon ionique proche de  $Zr^{4+}$  peut se substituer plus facilement à ce dernier dans l'eudialyte que la forme  $Pb^{2+}$ . On peut donc supposer que les anomalies en Pb respectivement positives et négatives dans les eudialytes de la pegmatite et du granite agpaïtique résultent de différences dans les conditions d'oxydo-réduction lors de la cristallisation des eudialytes. Enfin, la faible proportion de TR lourdes des eudialytes du granite agpaïtique se retrouve également dans la nacareniobsite-(Ce), dans le silicate de Th-Ca-K et dans l'amphibole. Cette observation suggère que le magma agpaïtique avait fractionné en grande partie les TR lourdes à la différence du magma à l'origine de la pegmatite.





# 11. Évolution tardi-magmatique : remobilisation des minéralisations

## Sommaire

---

<b>11.1. Altération et pseudomorphose</b>	<b>215</b>
11.1.1. Granite agpaïtique	215
11.1.2. Syénite à néphéline de type-II	216
11.1.3. Pegmatite	217
<b>11.2. Étude des inclusions fluides</b>	<b>221</b>
11.2.1. Pegmatite	221
11.2.2. Granite agpaïtique	223

---

## 11.1. Altération et pseudomorphose

La majorité des roches qui constituent le complexe alcalin d'Ambohimirahavavy présentent des paragenèses d'altération. Cette altération est particulièrement développée dans les faciès sursaturés, notamment dans les pegmatites. Les premiers témoins de ces altérations sont les eudialytes, qui en fonction de la roche qui les contient, ont été affectées à différents degrés. Par exemple, l'altération des eudialytes est discrète et localisée dans le granite agpaïtique et dans la syénite à néphéline de type-II, alors qu'elle est omniprésente dans les pegmatites. Dans ces trois types de roche, l'eudialyte est généralement remplacée par des zirconosilicates de Ca-Na et de Ca puis dans certains cas, par du zircon. Nous avons vu également dans la section 9 que les textures des zircons de type-I associés à la syénite à quartz et au granite grenu présentaient les traces d'altération tardives. Dans la suite de cette section, je m'intéresse aux principaux types d'altération et de pseudomorphoses associés à la pegmatite et au granite agpaïtique. Dans une deuxième partie, je rapporte les caractéristiques des inclusions fluides présentes dans des échantillons représentatifs de ces deux types de roche. Ces données sont discutées dans la partie IV de ce manuscrit.

### 11.1.1. Granite agpaïtique

Dans le granite agpaïtique, l'altération est localisée à certaine portion de la roche et n'affecte que les minéraux agpaïtiques, à savoir l'eudialyte et la nacareniobsite-(Ce), alors que le silicate de Th-Ca-K semble préservé. Dans les zones altérées, on note la

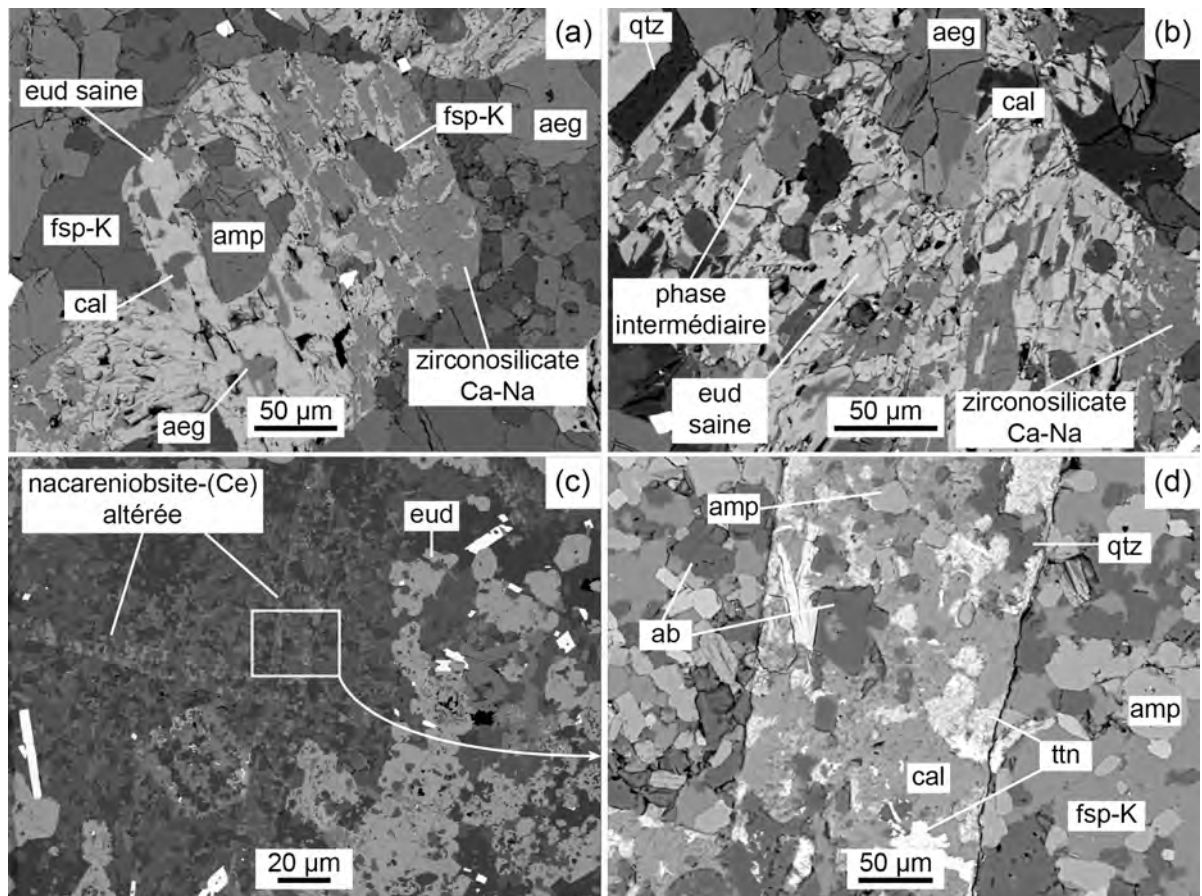


Fig. 11.1.: Images en électrons rétrodiffusés montrant les altérations et remplacements (a-b) des eudialytes et (c-d) de la nacareniobsite-(Ce) dans le granite agpaïtique.

présence systématique de calcite. L'eudialyte est dans un premier temps transformée en une phase intermédiaire dont la composition ne diffère d'une eudialyte saine que par un enrichissement en Si et une perte de Na (Fig. 11.1a-b, Tab. 10.1, phase intermédiaire). L'altération plus poussée entraîne la formation d'un zirconosilicate de Ca-Na avec perte de la totalité des TR à l'exception de l'Y et enrichissement en Si et Zr (Tab. 10.1). La somme des oxydes (~90 %) nous indique que cette phase est probablement hydratée. La nacareniobsite-(Ce) est remplacée par un assemblage à calcite, quartz et titanite riche en Nb (Fig. 11.1c-d).

### 11.1.2. Syénite à néphéline de type-II

Dans la syénite à néphéline de type-II, l'eudialyte est remplacée par un zirconosilicate de Ca-Na (Fig. 11.2a-b, Tab. 10.1). Sa composition montre un enrichissement en Zr et Ca et une perte de Si par rapport à l'eudialyte saine. Les TR ont toutes été lessivées à l'exception de l'Y, alors que la teneur en Nb est plus élevée. La faible somme des oxydes est en partie liée à la présence de F qui a été détecté par analyse EDX mais qui n'a pas

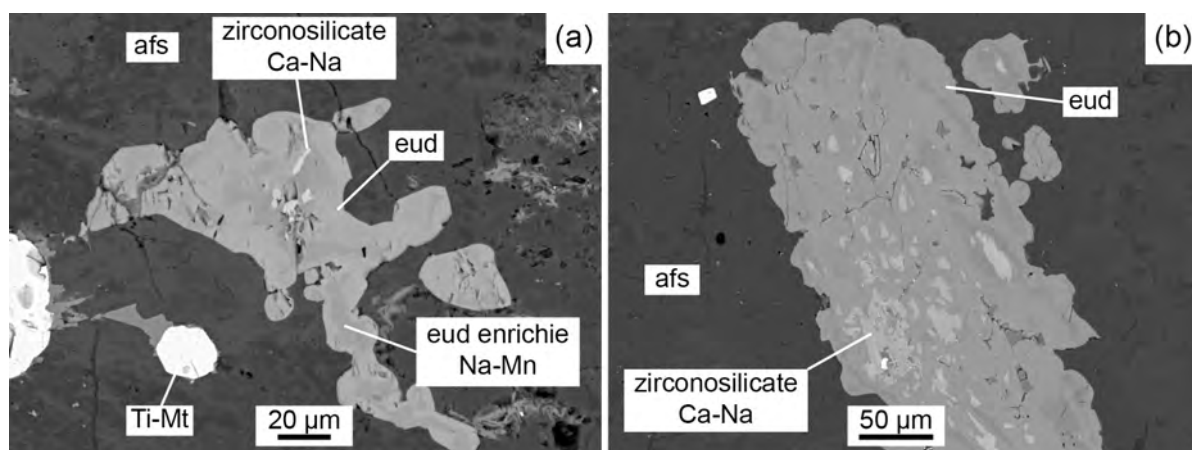


Fig. 11.2.: Images en électrons rétrodiffusés montrant le remplacement par un zirconsilicate de Ca-Na des eudialytes de la syénite à néphéline de type-II.

été analysé à la microsonde.

### 11.1.3. Pegmatite

Dans la pegmatite, la majorité des eudialytes ont été totalement remplacées par divers assemblages, le plus commun étant constitué exclusivement de zircon et de quartz (voir section 9.3). Dans quelques échantillons, j'ai pu observer des pseudomorphoses partielles d'eudialyte me permettant d'identifier ce minéral comme précurseur des pseudomorphoses (Fig. 11.3). Les assemblages de remplacement sont essentiellement constitués de zirconsilicate de Ca à exsolutions riche en Zr, fluoro-silicate de TR-Ca-Y, carbonate de Pb-Mn-Fe, zircon et quartz. Dans toutes les lames minces étudiées, je n'ai jamais observé le remplacement direct de l'eudialyte par le zircon et le quartz. La figure 11.4 montre une cartographie chimique d'une pseudomorphose avec du côté gauche l'assemblage de remplacement à zircon-quartz et du côté droit l'eudialyte saine. Le passage de l'un à l'autre se fait par l'intermédiaire d'un zirconsilicate de Ca dépourvu de TR mais qui contient du Fe, Mn et Pb (Tab. 10.1). La faible somme des oxydes est attribuable à la présence d'H<sub>2</sub>O.

Dans la pegmatite, on observe également des phénocristaux d'ægryrines montrant des zonations nettes entre le cœur et la bordure et des traces d'altération sur leurs bordures (Fig. 11.5). Les zonations concordent parfaitement avec la forme de l'ægryrine. La composition du cœur est caractérisée par des teneurs élevées en Zr ( $1,4 \% < \text{ZrO}_2 < 2,0 \%$ ) et intermédiaires en Ti ( $1,2 \% < \text{TiO}_2 < 1,6 \%$ ). La bordure est appauvrie en Zr et Ca, mais contient de nombreuses inclusions micrométriques riches en Zr. Elle est enrichie en Ti ( $2,4 \% < \text{TiO}_2 < 2,8 \%$ ) et en Mn. Les petites ægryrines du pourtour ont la même composition que la bordure du phénocristal.

L'altération des amphiboles est variable d'une pegmatite à l'autre. On peut trouver des échantillons contenant des individus parfaitement sains (Fig. 9.6, éch. AM46) alors que dans d'autres, les amphiboles ont été totalement remplacées. La figure 11.6 montre

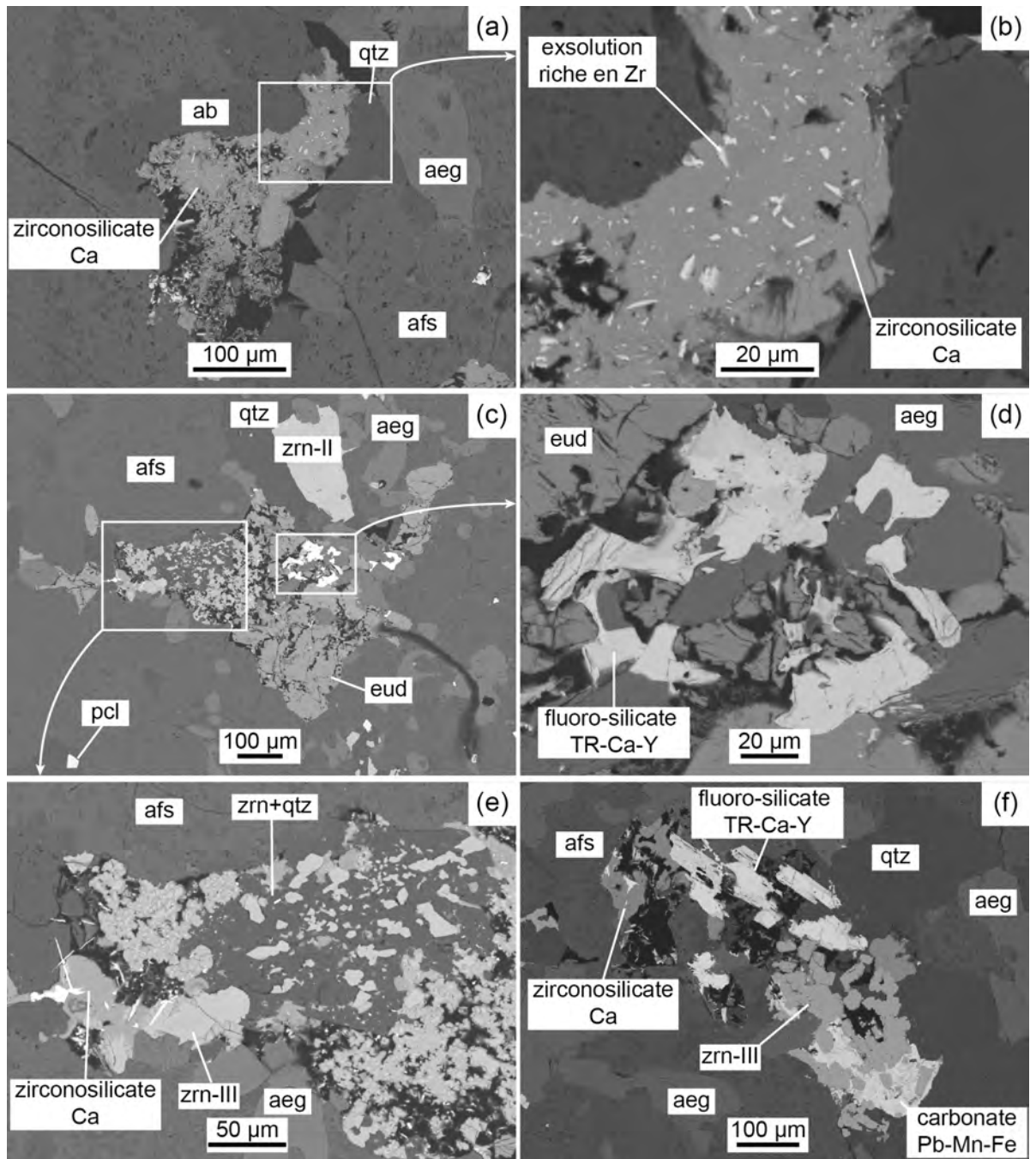


Fig. 11.3.: Images en électrons rétrodiffusés montrant l'altération partielle et le remplacement des eudialytes de la pegmatite. (a) Eudialyte totalement remplacée par un zirconosilicate calcique riche en exsolutions. (b) Agrandissement de (a) montrant les exsolutions riche en Zr. (c) Eudialyte partiellement remplacée par un assemblage complexe à (d) fluoro-silicate de TR-Ca-Y, (e) zirconosilicate de Ca, zircon de type-III et quartz. (f) Eudialyte complètement remplacée par un assemblage à zirconosilicate de Ca, fluoro-silicate de TR-Ca-Y, carbonate de Pb-Mn-Fe et zircon de type-III.



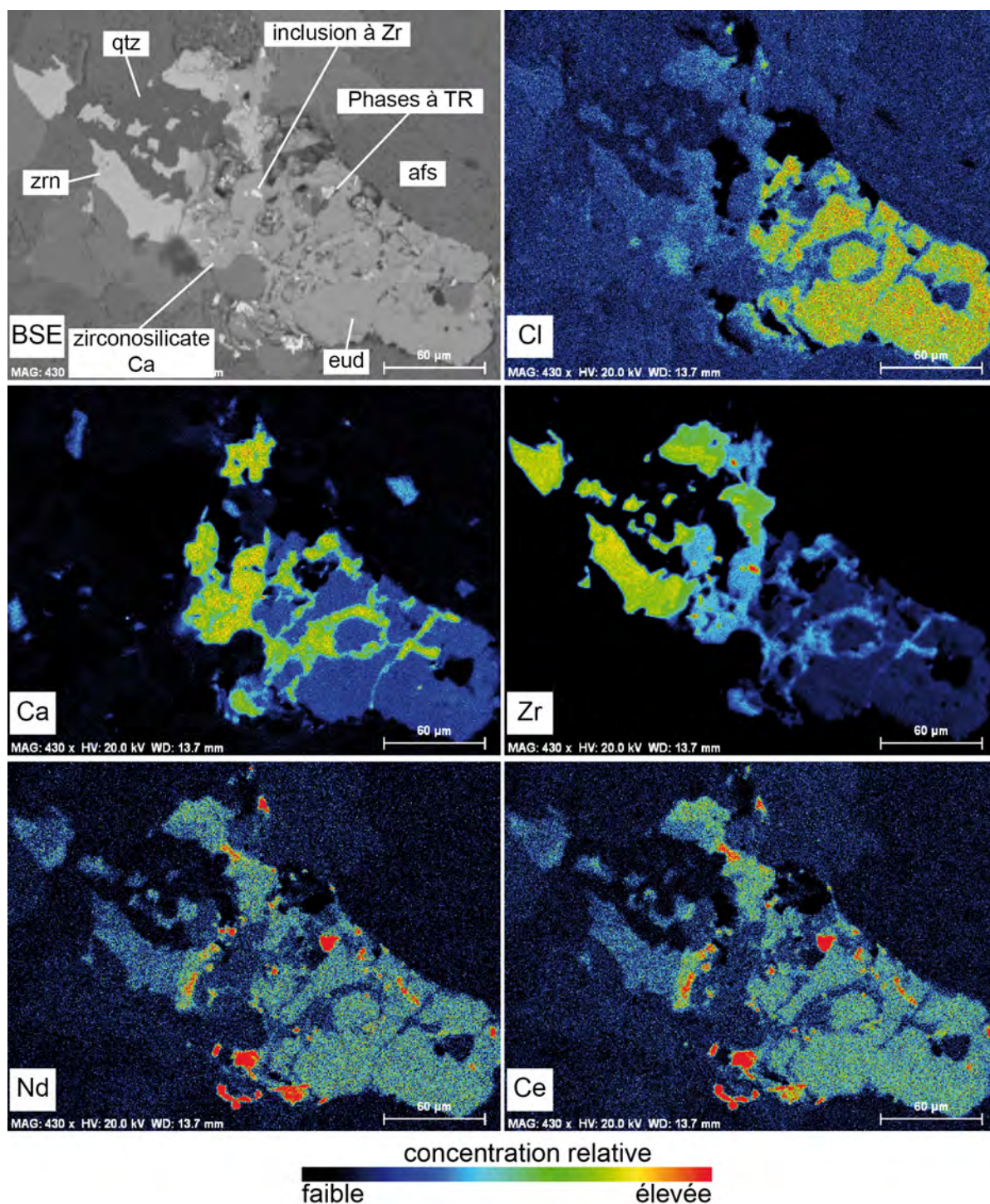


Fig. 11.4.: Cartographie chimique MEB qualitative montrant le remplacement partiel et progressif d'une eudialyte par du zircon et du quartz dans la pegmatite. L'eudialyte saine est séparée de l'assemblage de remplacement par une phase de composition intermédiaire à Si, Zr et Ca.



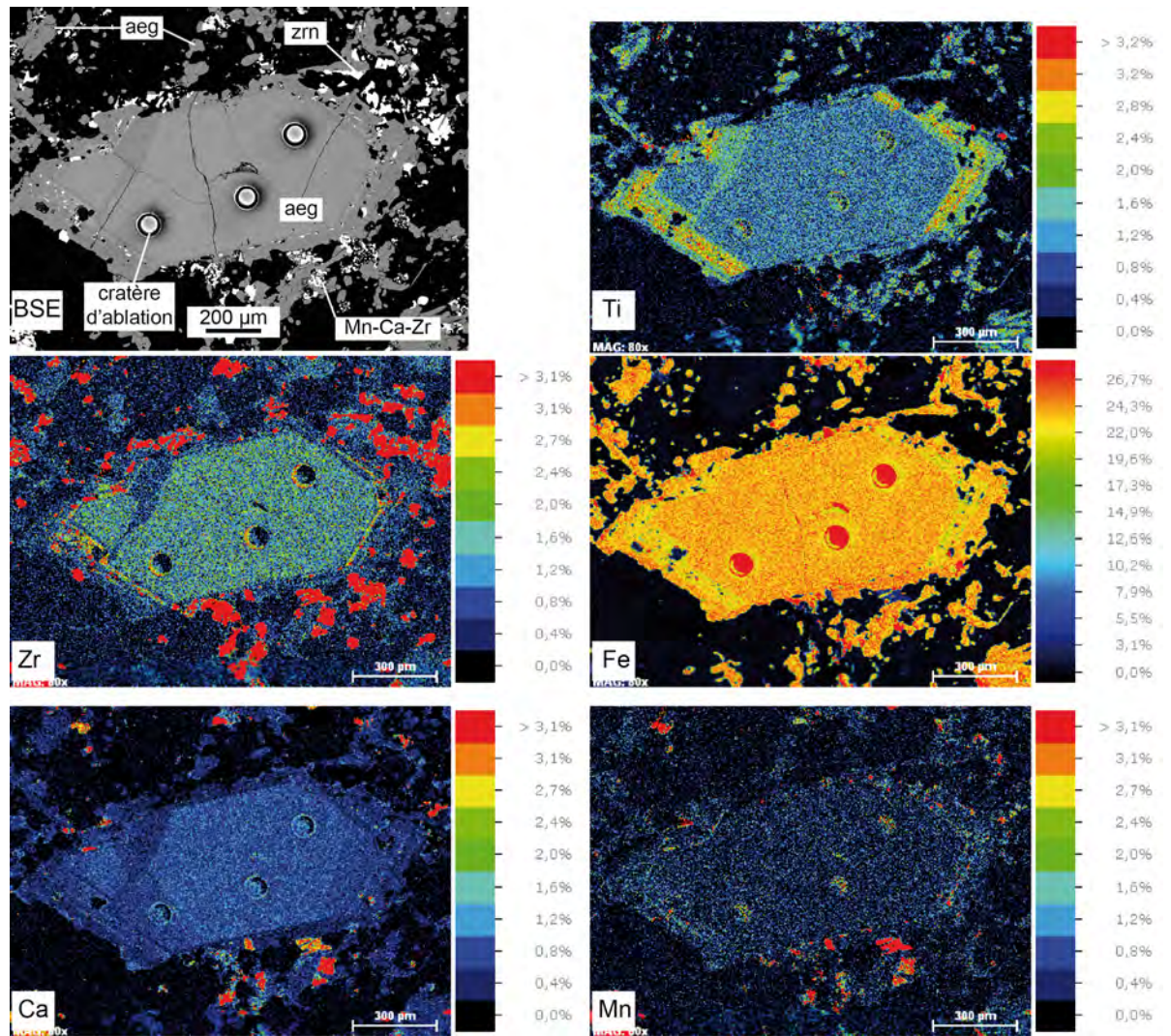


Fig. 11.5.: Cartographie chimique MEB quantitative montrant un phénocristal d'aegyrine zoné à cœur sain et bordures partiellement altérées dans la pegmatite.

---

des échantillons de pegmatites dans lesquelles l'amphibole est totalement remplacée par un assemblage à quartz, calcite, carbonates de Fe–Ca–Mg  $\pm$  oxydes de Fe–Ti,  $\pm$  pyrite,  $\pm$  rutile à Nb. Dans les pegmatites où les amphiboles sont très altérées, on trouvera généralement des pseudomorphoses à zircon de type-III-B (dendritique) et de type-III-C (botryoïdaux).

## 11.2. Étude des inclusions fluides

Les altérations et remplacements des eudialytes décrits dans les paragraphes précédents témoignent de l'action de fluides hydrothermaux. Une première étude des fluides a été menée dans le cas particulier des minéralisations de type skarn (section 8). En utilisant une méthodologie similaire (microthermométrie, spectroscopie Raman et inclusions ouvertes), une étude préliminaire des différentes populations d'inclusions fluides a été entreprise dans quatre lames épaisses de pegmatite et deux lames épaisses de granite agpaïtique. Toutes les inclusions étudiées sont contenues dans des cristaux de quartz. Cette étude préliminaire nous renseigne sur la nature des différents types de fluide présents dans ces deux types de roche.

### 11.2.1. Pegmatite

#### Pétrographie

La pegmatite est caractérisée par une grande abondance d'inclusions fluides dans les cristaux de quartz. Ces inclusions forment soit des amas de quelques individus soit des alignements généralement limités à l'intérieur d'un cristal de quartz. Les inclusions fluides peuvent être divisées en trois types (Fig. 11.7) : (1) les inclusions à cube de halite, liquide, vapeur (LVS), (2) les inclusions riches en liquide (LV) et (3) les inclusions riches en vapeur (V). Nous avons également observé des inclusions caractérisées par la présence de solides de nature variée, parfois très nombreux, mais non identifiables avec un simple microscope optique. Quelques uns de ces solides ont pu être identifiés par la méthode des inclusions ouvertes détaillée plus loin dans cette section.

Comme dans le cas du skarn, les inclusions fluides de type V et de type LVS apparaissent régulièrement dans les mêmes assemblages d'inclusions fluides ce qui suggère que le fluide ait été piégé après séparation de phases.

#### Microthermométrie

Les inclusions de type LVS ont une température d'eutectique ( $T_e$ ) comprise entre  $-24^\circ$  et  $-23^\circ\text{C}$  comparable aux inclusions fluides de type LV étudiées dans la section 8 et peuvent donc être assimilée à un système à  $\text{H}_2\text{O}$ –NaCl.

Les températures d'homogénéisation et les salinités des différents types d'inclusions sont reportées dans des diagrammes de fréquence sur la figure 11.7b. Les inclusions de type LVS homogénéisent toutes par disparition du cube de halite à des températures comprises entre  $320^\circ$  et  $380^\circ\text{C}$  avec un pic net centré autour de  $370^\circ\text{C}$  pour des salinités



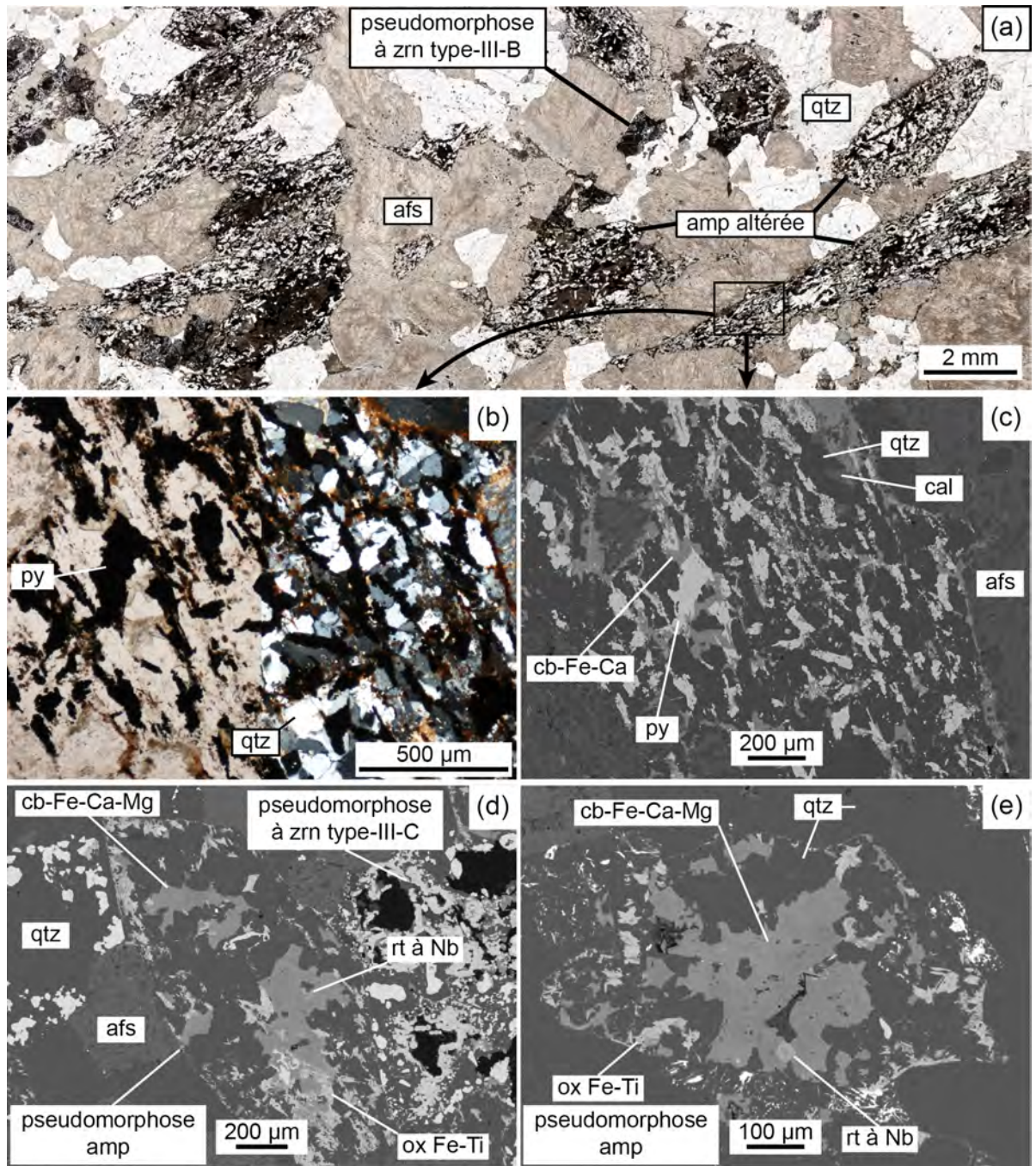


Fig. 11.6.: Photomicrographies et images en électrons rétrodiffusés de pegmatites où l'amphibole a été totalement remplacée. (a) Image de lame mince scannée de pegmatite à pseudomorphose à zircon de type-III-B (dendritique) et amphibole totalement remplacée. (b) et (c) sont des agrandissements de (a); (b) Photomicrographie lame mince et (c) image en électrons rétrodiffusés montrant l'assemblage de remplacement de l'amphibole à quartz (qtz), carbonate (cb) de Fe-Ca, calcite (cal) et pyrite (py). (d) Pseudomorphose d'amphibole à quartz, carbonate de Fe-Ca-Mg, rutile (rt) à Nb et oxyde de Fe-Ti. (e) Pseudomorphose d'amphibole à quartz, carbonate de Fe-Ca-Mg, rutile à Nb et oxyde de Fe-Ti.

---

comprises entre 40,5 et 45,7 % pds. éq. NaCl. Les températures d'homogénéisation des inclusions fluides de type LV varient de 190° à 360 °C et sont centrées sur un pic à 320 °C. Les salinités se répartissent en deux groupes, le plus important correspond à des salinités inférieures à 1 % pds. éq. NaCl, le deuxième est centré sur une valeur de 7 % pds. éq. NaCl. Les inclusions fluides riches en vapeur ont des températures d'homogénéisation comprises entre 295° et 325 °C et des salinités comprises entre 1 et 4 % pds. éq. NaCl.

## Raman

L'étude par spectroscopie Raman des phases vapeurs des trois types d'inclusions fluides n'a détecté la présence d'aucune autre espèce gazeuse que la vapeur d'eau.

## Inclusions ouvertes

La méthode des inclusions ouvertes consiste à observer au MEB les solides piégés dans les inclusions fluides préalablement ouvertes (KELLY et BURGIO, 1983). Pour conserver les solides dans les inclusions, les morceaux (de quartz) à observer sont d'abord plongés dans un bain d'azote liquide de manière à congeler la totalité des inclusions fluides présentes. Une fois congelés, les morceaux sont fragmentés et sont montés sur des plots. Les images réalisées dans les quartz des pegmatites sont présentées sur la figure 11.8 et montrent la grande diversité de solide que l'on peut y rencontrer. En plus de la halite, on observe régulièrement des cubes de fluorite, de la calcite, des chlorures complexes à Fe, Ca, K, Na, Mn ainsi que des minéraux à métaux rares (TR et Zr).

### 11.2.2. Granite agpaïtique

#### Pétrographie

Quatre types d'inclusions fluides ont été identifiés (Fig. 11.9) : (1) un type à cube de halite, liquide et vapeur (LVS), (2) un type riche en liquide avec une petite bulle de vapeur (LV), (3) un type à liquide sans bulle de vapeur (L) qui contient régulièrement un minuscule solide non identifié et (4) un type riche en vapeur (V) avec une petite quantité de liquide. Le refroidissement des inclusions de type L fera régulièrement apparaître une bulle de vapeur.

#### Microthermométrie

Après congélation, les températures auxquelles on arrive à observer les premières gouttes de liquide pour les types LVS et L ont des valeurs comprises entre -45° et -40 °C. Compte tenu de la difficulté à observer l'apparition de la première goutte de liquide (i.e., la température d'eutectique), ces températures suggèrent que l'on est en présence d'un système ternaire à H<sub>2</sub>O–NaCl–CaCl<sub>2</sub> dont la température d'eutectique est à -52 °C. La faible quantité de liquide présent dans les inclusions de type V permet uniquement d'observer la disparition d'un solide à des températures > -2 °C. Enfin, dans les inclusions

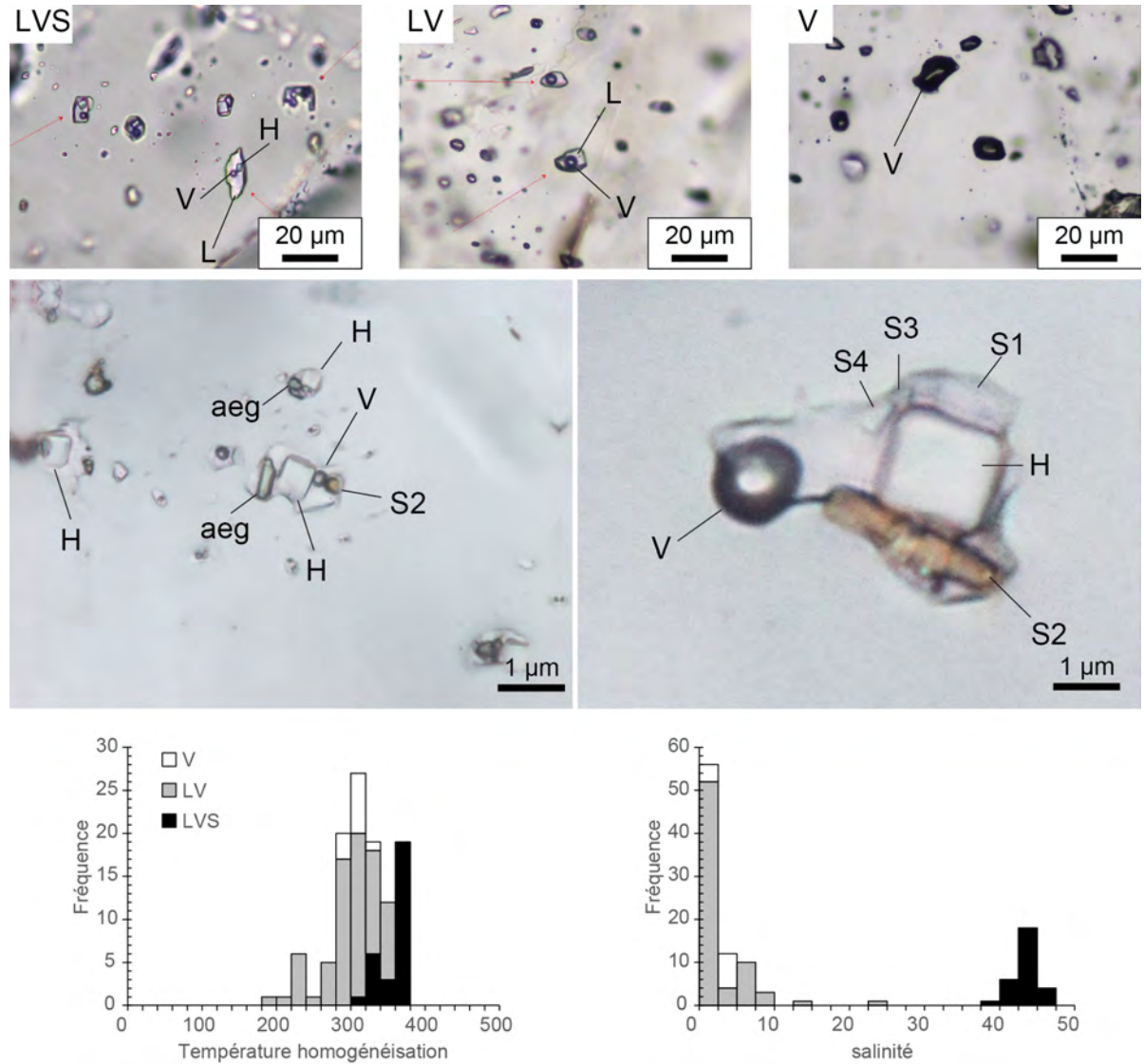


Fig. 11.7.: Photomicrographies, diagramme de température d'homogénéisation et de salinité des inclusions fluides de la pegmatite.



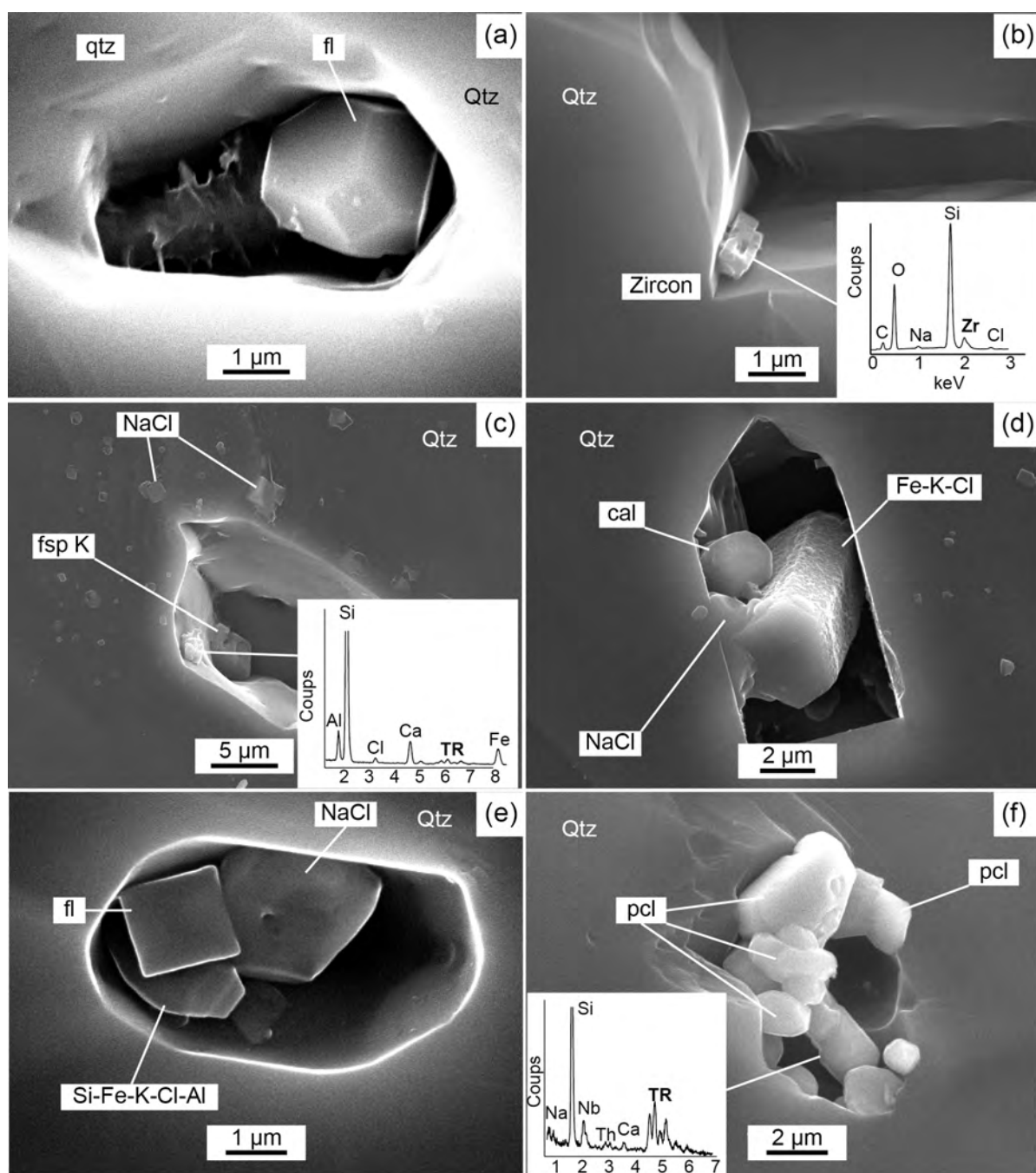


Fig. 11.8.: Images en électrons secondaires des inclusions fluides ouvertes dans la pegmatite. (a) Cube tronqué de fluorite. (b) zircon micrométrique. (c) Solide non identifié à TR, feldspath K (fsp-K K). Noter à l'extérieur de l'inclusion de nombreux petits cubes de halite. (d) Calcite (cal), halite et chlorure de Fe-K. (e) Cube de fluorite, halite et solide non identifié. (f) Nombreux cristaux de pyrochlore accompagnés d'un silicate de TR.

de type LV, la première goutte de liquide apparaît à des températures  $> -10^{\circ}\text{C}$ , indiquant que le système est dominé par  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ .

Dans le système  $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ , les salinités des inclusions de type LVS ont pu être déterminées à partir de la température de fonte de la glace et de la température de fusion de la halite tandis que dans les inclusions de type L, les salinités sont calculées à partir de la fusion de l'hydrohalite et de la fusion de la glace. Les salinités ont été calculées en utilisant la feuille de calcul excel proposée par STEELE-MACINNIS et al. (2011).

Les températures d'homogénéisation et les salinités des différents types d'inclusions fluides sont reportées sur des histogrammes de fréquence sur la figure 11.9. Les inclusions de type LVS homogénéisent par disparition du cube de halite à des températures comprises entre  $170^{\circ}$  et  $182^{\circ}\text{C}$  pour une salinité comprise entre 29 et 34 % pds. ( $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ ). Les inclusions de type L ont des salinités variant entre 11 et 15 % pds. ( $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$ ). Les températures de fonte de glace ( $T_{\text{mice}}$ ) des inclusions de type LV sont comprises entre  $-1.5^{\circ}$  et  $-1.2^{\circ}\text{C}$  pour des salinités comprises entre 2,0 et 2,6 % pds. éq. NaCl. Enfin, les inclusions fluides de type V ont des  $T_{\text{mice}}$  comprises entre  $-2.2^{\circ}$  et  $-1.4^{\circ}\text{C}$  pour des salinités variant entre 2,4 et 3,7 % pds. éq. NaCl.

## Raman

L'étude par spectroscopie Raman des phases vapeurs des inclusions fluides de types LVS, LV et V n'a détecté la présence d'aucune autre espèce gazeuse que la vapeur d'eau.

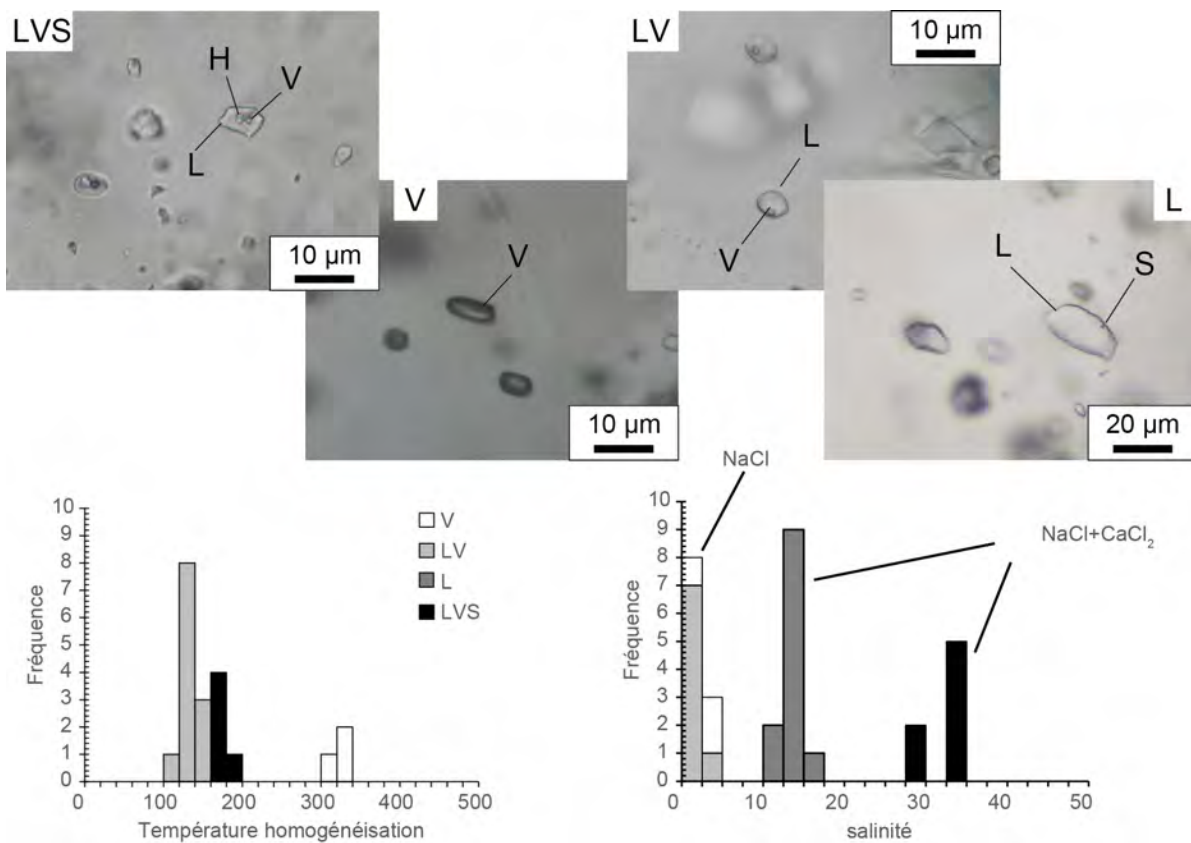


Fig. 11.9.: Photomicrographies, diagramme de température d'homogénéisation et de salinité des inclusions fluides du granite agpaïtique.



## 12. Datations U-Pb des différents types de minéralisations

### Sommaire

---

<b>12.1. Datations sur zircon</b> . . . . .	<b>230</b>
<b>12.2. Datations sur eudialyte et nacareniobsite-(Ce)</b> . . . . .	<b>231</b>

---

Les premières datations U-Pb sur zircon réalisées dans le complexe d'Ambohimirahavavy sur une syénite à néphéline de type-I et sur un filon de pegmatite ont livré des âges respectifs de  $24,2 \pm 0,6$  Ma et  $23,5 \pm 6,8$  Ma (voir section 5). Ces datations ont été effectuées sur des zircons séparés, avant le travail d'identification des différents types de zircons (voir section 9), il est donc probable que dans le cas des filons de pegmatite, des zircons de différents types (type-II et type-III) aient été datés lors de cette première étude, d'où la très forte incertitude ( $\pm 6,8$  Ma) liée à la forte dispersion des données. Nous avons donc procédé à une deuxième série de datations en contexte, directement sur lame mince, de manière à pouvoir clairement identifier le type de zircon analysé. Dans le granite agpaïtique, du fait de l'absence de zircon, nous avons procédé à des essais de datation sur l'eudialyte et la nacareniobsite-(Ce), deux minéraux contenant des quantités élevées d'uranium.

Ces datations ont été réalisées à l'université de Rennes 1 sous la supervision de Marc Poujol par la méthode d'ablation laser couplée à un ICP-MS. Le système d'analyse est composé d'un spectromètre ICP-MS Agilent 7700, d'un laser Excimer 193 nm ESI (NWR193UC) à durée d'impulsion ultra-courte ( $<5$  ns) entièrement piloté par ordinateur et d'une cellule d'ablation à deux volumes. Le protocole analytique est identique à celui décrit dans la section 5. Les points d'analyses ont un diamètre moyen de l'ordre de 60  $\mu$ m. La calibration a été effectuée à partir du zircon standard GJ-1. Le zircon de référence 91500 (WIEDENBECK et al., 1995) a été utilisé comme second standard pour contrôler la qualité des données. Les données ont été traitées avec le logiciel Glitter 4.0 (GRIFFIN et al., 2008) et les dates ont été calculés en utilisant le logiciel isoplot 3.7 (LUDWIG, 2008).

Les corrections de Pb commun sont problématiques dans le cas de zircons jeunes puisque la quantité de Pb radiogénique y est faible. Les méthodes généralement utilisées sont celles du  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  et  $^{208}\text{Pb}$ . La méthode  $^{204}\text{Pb}$  consiste à mesurer la proportion de  $^{204}\text{Pb}$ , seul isotope non radiogénique du Pb, et à partir de cette valeur, à calculer la contribution du Pb commun pour les isotopes radiogéniques du Pb. La mesure du  $^{204}\text{Pb}$  par LA-ICP-MS est problématique puisqu'il existe une interférence entre cet isotope et l'isotope  $^{204}\text{Hg}$  impossible à différencier avec un ICP-MS quadripole. Les méthodes



du  $^{208}\text{Pb}$  et du  $^{207}\text{Pb}$  suppose que les systèmes U-Pb et Th-Pb n'ont pas été perturbés depuis la fermeture du système et que tout excès de  $^{208}\text{Pb}$  et  $^{207}\text{Pb}$  peut être assimilé à du Pb commun. Ces méthodes comparent les rapports  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  et  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  mesurés et théoriques pour calculer la proportion de Pb commun. La méthode  $^{208}\text{Pb}$  n'est pas adaptée pour les zircons avec un rapport Th/U élevé et la méthode  $^{207}\text{Pb}$  n'est pas appropriée pour les zircons jeunes avec une proportion de  $^{207}\text{Pb}$  très faible.

Les corrections de Pb commun classiquement utilisées ne pouvant être appliquées à notre étude, nous avons opté pour l'utilisation du diagramme Concordia inverse de type Tera-Wasserburg qui reporte les rapports  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  mesurés et les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  calibrés, sans correction du Pb commun. Ce type de diagramme est particulièrement adapté pour des zircons jeunes avec des teneurs en Pb commun significatives et variables. L'âge est déterminé par l'intercept inférieur de la droite de régression ajustée sur tous les points d'analyses.

## 12.1. Datations sur zircon

Quinze grains de zircon de type-II ont été analysés, et lorsque la taille du zircon le permettait, des points d'analyses ont été effectués sur les différents secteurs (secteurs sombres et secteurs clairs). Sur le diagramme Tera-Wasserburg (Fig. 12.1a), les points d'analyses sont sub-concordants à légèrement discordants indiquant la présence d'une faible quantité de Pb commun. Ils définissent un intercept inférieur avec la Concordia à  $21,78 \pm 0,17$  Ma (MSWD = 1,1). En utilisant l'ensemble de ces points d'analyse, on obtient un âge moyen  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  plus précis à  $21,86 \pm 0,11$  Ma (MSWD = 1,01, Fig. 12.1b). Aucune différence d'âge n'a été observée entre les différents secteurs. Ce résultat est en accord avec la première datation effectuée sans distinction du type de zircons ( $23,5 \pm 6,8$  Ma, section 5) mais offre une précision bien plus grande. Cet âge représente donc l'épisode hydrothermal tardi-magmatique duquel sont issus les zircons de type-II et peut être assimilé à l'âge de fin de cristallisation des filons de pegmatite. Ce résultat montre également que les filons de pegmatite sont, au minimum, plus jeunes de 1,5 Ma par rapport à la syénite à néphéline de type-I.

Les zircons de type-III-A et III-B sont tous discordants et montrent une forte dispersion dans le diagramme Tera-Wasserburg liée à la présence d'une grande quantité de Pb commun (Fig. 12.1c et d). Ce Pb commun est probablement hérité de l'eudialyte, minéral naturellement riche en Pb (Pb > 2700 ppm), lors du processus de pseudomorphose. Les fortes variations du rapport  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  entre les différents grains de zircon et au sein d'un même grain sont donc toutes liées à un même évènement et l'intercept inférieur avec la courbe concordia de la droite de régression passant par l'ensemble de ces points devrait nous donner l'âge vrai de cristallisation de ces zircons. Dans le cas des zircons de type-III-A, quatre grains de zircon ont donné une date discordante à  $23,12 \pm 0,54$  Ma (MSWD = 3,4). Le MSWD relativement élevé traduit une forte dispersion des données. Ces zircons formant tous une même population, la dispersion ne peut s'expliquer que par une composition en Pb commun variable. La date obtenue est en conséquent peu contrainte. Les zircons de type-III-B ont une composition beaucoup plus homogène, les 27 points

---

d'analyses réalisés définissent un intercept inférieur à  $20,64 \pm 0,48$  Ma (MSWD=1,11) (Fig. 12.1d). Malgré leurs teneurs élevées en Pb commun, la valeur du MSWD nous indique que les compositions des zircons de type-III-B s'alignent parfaitement, l'intercept peut donc être considéré comme l'âge de formation de ces zircons. En tenant compte des erreurs sur les âges des deux types de zircon, les zircons de type-III-B (dendritiques) sont plus jeunes d'au moins 0,5 Ma que les zircons de type-II. Cette différence d'âge pourrait correspondre à différentes périodes de mise en place des filons de pegmatite. Une autre explication possible serait que l'épisode qui a causé la formation des zircons de type-III-B (dendritiques) en remplacement des eudialytes a eu lieu à un stade plus tardif que la précipitation des zircons de type-II.

## 12.2. Datations sur eudialyte et nacareniobsite-(Ce)

La méthode de datation U-Pb *in situ* a été réalisée pour la première fois sur des minéraux d'eudialyte par F.-Y. Wu et al. (2010), en utilisant comme standard le zircon GJ-1. À l'heure actuelle, aucun standard n'existe ni pour l'eudialyte, ni pour la nacareniobsite-(Ce). La composition du zircon étant très différente de ces deux minéraux, les effets de matrice peuvent être importants. Il se peut que la standardisation ne soit pas optimale et que par conséquent les âges obtenus ne soient pas fiables.

Dans le granite agpaïtique, les analyses U-Pb de l'eudialyte et de la nacareniobsite-(Ce) ont fourni des intercepts inférieurs à  $6 \pm 24$  Ma et  $17,3 \pm 5,2$  respectivement dans le diagramme Tera-Wasserburg (Fig. 12.2a et b). La faible précision sur ces âges est liée à la faible proportion de Pb radiogénique par rapport au Pb commun. La combinaison des données U-Pb de ces deux minéraux permet d'obtenir un âge plus précis à  $18,9 \pm 2,2$  Ma (MSWD = 0,61) plus cohérent avec l'âge de mise en place des filons de pegmatite mais sans être totalement satisfaisant.

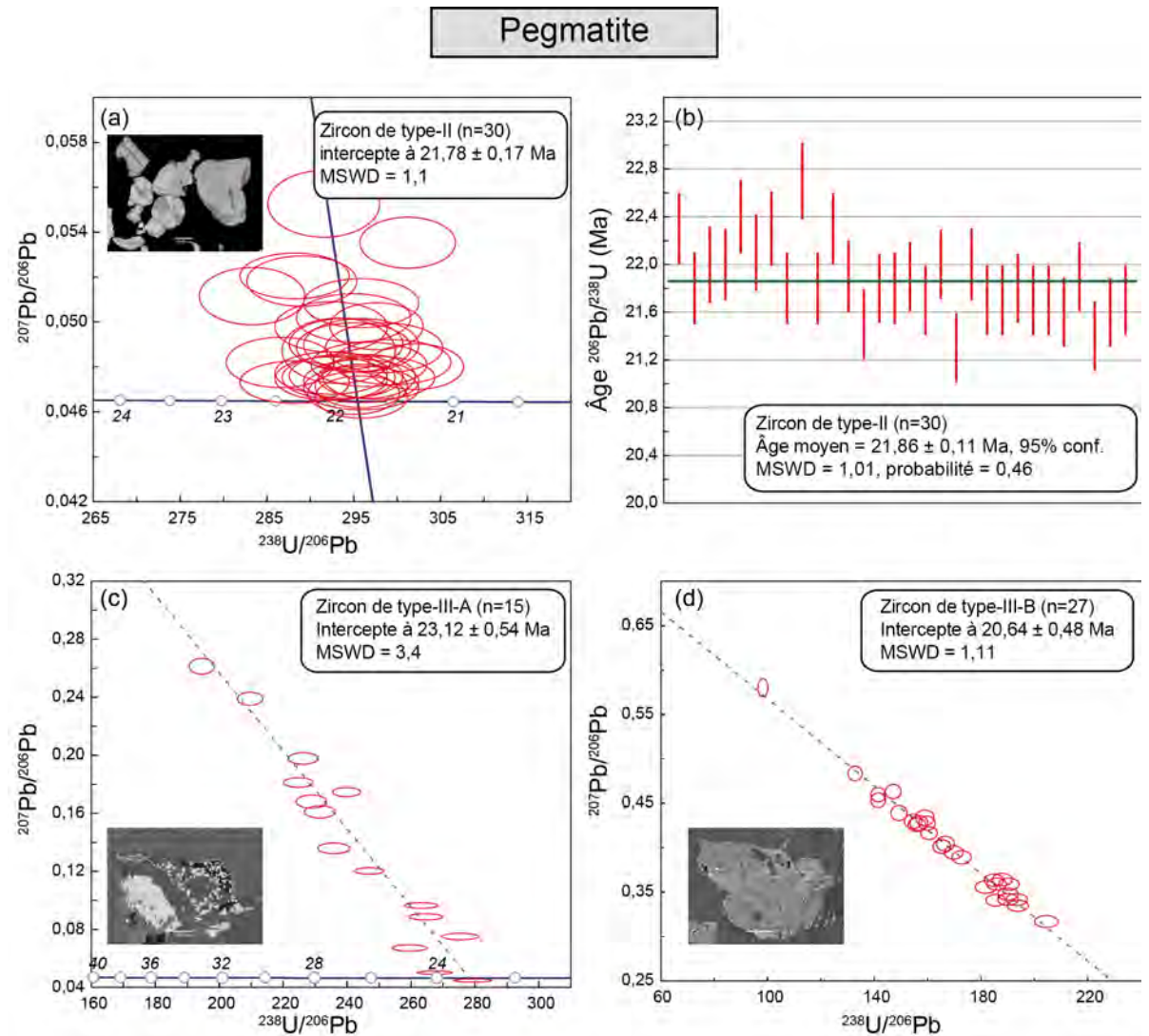


Fig. 12.1.: (a et b) Diagramme U-Pb concordia de type Tera-Wasserburg et âge  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  moyen des zircons de type-II. (c et d) Diagrammes Concordia U-Pb de type Tera-Wasserburg pour les zircons de type-III-A et III-B. Les barres d'erreur et les ellipses représentent une erreur de  $1\sigma$ .

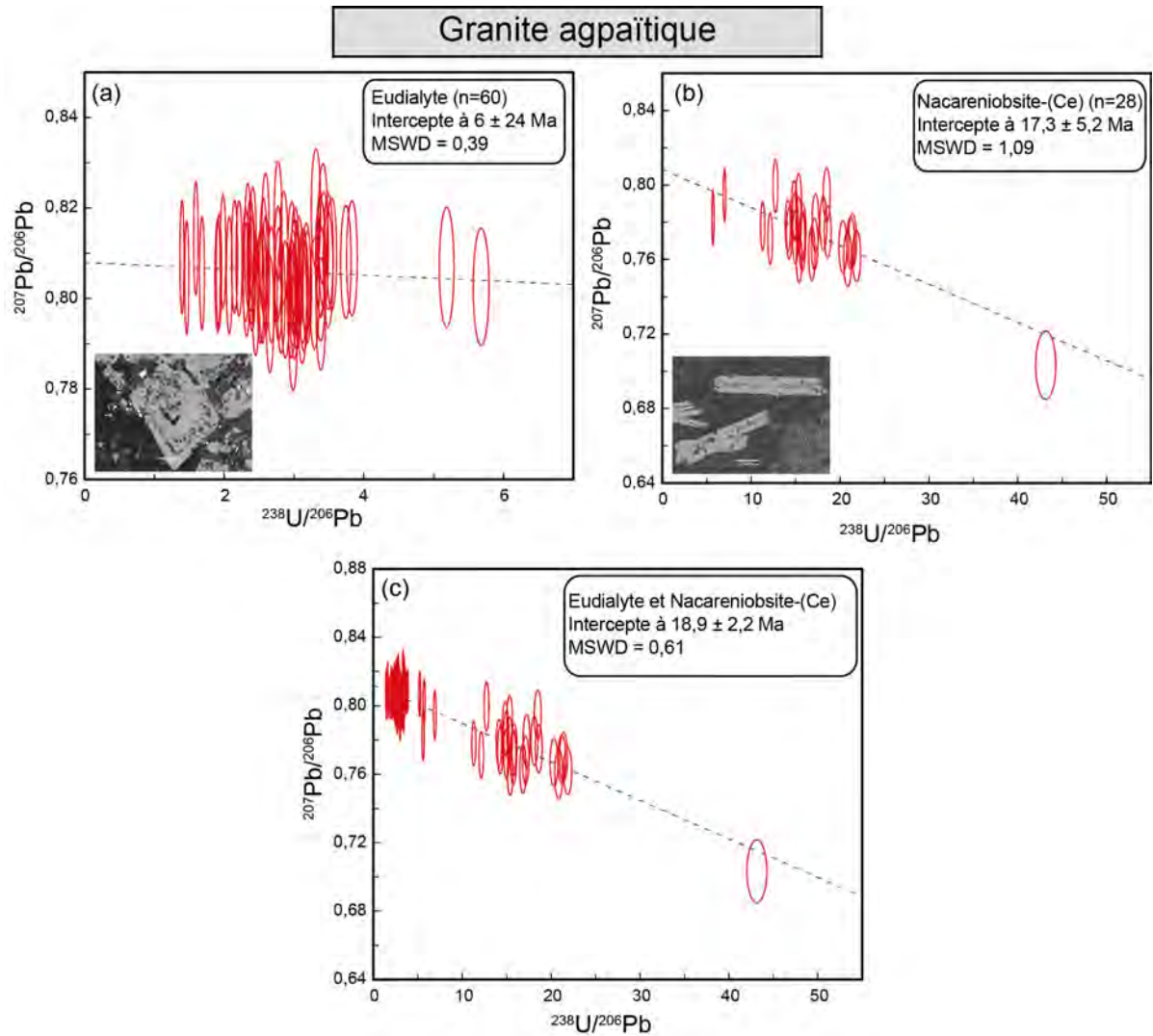


Fig. 12.2.: Diagrammes U-Pb concordia inverse de type Tera-Wasserburg des eudialytes, nacareniobsite-(Ce) et de ces deux minéraux réunis. Les ellipses représentent une erreur de  $1\sigma$ .





## **Quatrième partie .**

**Synthèse et discussion générale : de  
l'origine du complexe alcalin  
d'Ambohimirahavy à la mise en place  
des minéralisations en métaux rares**



## 13. Stade précoce

### 13.1. Contrôle du magmatisme et nature de la source

L'une des premières questions à laquelle nous souhaitons répondre dans cette étude concernait l'environnement géodynamique de mise en place du complexe et l'origine du magmatisme alcalin dans la région nord de Madagascar. Plusieurs hypothèses avaient déjà été proposées; EMERICK et DUNCAN (1982) reliaient ce magmatisme au point chaud des Comores mais les datations sur lesquelles ils se sont basées ne concernaient qu'un petit nombre d'édifices volcaniques et n'étaient pas représentatives du magmatisme de la région nord de Madagascar. NOUGIER et al. (1986) avait alors suggéré que ce magmatisme soit contrôlé par d'anciennes fractures lithosphériques profondes réactivées. Les nouveaux âges U-Pb déterminés dans cette étude et la compilation de tous les âges déterminés pour les roches magmatiques cénozoïques de la région montrent que l'activité magmatique y est divisée en deux périodes principales (voir section 5, Tab. 1) : (1) la première période s'étend entre 27 et 20 Ma mais est surtout concentrée entre 24 et 20 Ma, et correspond à la mise en place des roches intrusives des complexes annulaires, dont celui d'Ambohimirahavavy ; (2) la deuxième période comprise entre 17 Ma et aujourd'hui correspond à l'arrivée des épanchements volcaniques du Tsaratanana dans un premier temps (17, 7–15,4 Ma), puis du Massif d'Ambre et de l'île de Nosy Be (13,5–0,5 Ma). Ces différents âges ne sont pas cohérents avec l'hypothèse du point chaud puisque les âges des différents édifices magmatiques ne montrent pas de rajeunissement suivant une direction précise d'ouest en est.

L'étude des éléments structuraux observables dans la région nous a apporté un nouvel éclairage sur l'organisation régionale du magmatisme cénozoïque à Madagascar. La distribution des complexes annulaires et des édifices volcaniques se fait selon deux axes principaux (voir Figs. 4.4, 4.5 et section 5, Fig. 1a) : (1) un axe NO-SE passant par la baie d'Antongil à l'est et la péninsule d'Ampasindava à l'ouest sur lequel sont alignés la plupart des complexes annulaires ; (2) un axe NE-SO qui s'étend de la pointe nord de Madagascar à l'île de Nosy Be sur lequel s'aligne les édifices volcaniques les plus récents. Le levé géophysique aéroporté réalisé sur le massif d'Ambohimirahavavy par la compagnie Tantalus Rare Earth a révélé la présence d'un réseau de filons de roches mafiques orientés principalement selon l'axe NO-SE qui correspond également à l'axe d'allongement du complexe (section 5, Fig. 1a). Cette direction se confond avec la zone de suture de Sandrakota, structure protérozoïque qui marque le contact tectonique entre la ceinture de Bemarivo au nord et la ceinture d'Anaboriana au sud, assemblées lors de l'orogénèse Est Africaine (THOMAS et al., 2012). Ces éléments convergent et indiquent que le magmatisme des complexes annulaires et du massif du Tsaratanana serait contrôlé

par la réactivation de failles lithosphériques anciennes de direction NO-SE en lien avec la suture de Sandrakota. Le volcanisme plus tardif de l'axe NE-SO peut être relié au travail de CHOROWICZ et al. (1997) qui montre que la répartition et la forme des édifices volcaniques du Massif d'Ambre sont contrôlées par un système de failles conjuguées avec une orientation globalement NO-SE et NE-SE. Ce système serait cohérent avec un régime de contrainte régionale extensif selon une direction E-O.

L'étude des éléments en trace des roches volcaniques mafiques du complexe d'Ambohimirahavavy suggère que le magma parent serait issu d'une source de nature mantellique similaire à celle du volcanisme régional (Nosy Be, Bobaomby et Tsaratanana). Nous attribuons les anomalies négatives en K et Ti observées sur les profils d'éléments en trace (section 5, Fig. 12) à la présence d'amphibole résiduelle (i.e. partiellement fondue) dans la source. La présence d'amphibole dans le manteau témoignerait de la circulation de fluides métasomatiques précurseurs au processus de fusion partielle, également proposé pour le magmatisme du rift est-africain. Le magma parent du complexe serait donc issu d'un faible degré de fusion partielle d'une source mantellique préalablement métasomatisée.

Le décalage des rapports isotopiques  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  des roches volcaniques mafiques du complexe d'Ambohimirahavavy par rapport au volcanisme régional pourrait être lié à cette circulation de fluide. Il peut également s'expliquer soit par l'assimilation de matériel crustal au cours de la remontée du magma, soit par un mélange avec des magmas évolués contaminés ou enfin par l'assimilation des roches calcaires encaissantes. Le décalage qu'engendre cette contamination ne nous permet pas d'identifier le type de manteau à la source, mais les similitudes de composition observées avec les roches volcaniques mafiques du nord de Madagascar laissent supposer qu'il s'agit du même réservoir mantellique.

## 13.2. Mélanges de magma et évolution précoce

Au cours de leur remontée à travers la plomberie magmatique ou au sein de chambres magmatiques intermédiaires, les magmas les moins évolués se mélangent avec des magmas plus évolués. Ces mélanges sont à l'origine des zonations inverses que l'on peut observer dans les phénocristaux de clinopyroxène des basaltes alcalins (augmentation des teneurs en Mg et Cr sur les bordures ; section 5, Fig. 9a) et dans les phénocristaux d'amphiboles des phonolites (augmentation des teneurs en Mg et Ti sur les bordures, section 5, Fig. 7c). Les mélanges de magmas à tous les niveaux, dans les réservoirs et dans les conduits magmatiques, sont des processus couramment décrits dans les complexes alcalins (MACDONALD, 2012).

L'évolution vers des magmas plus évolués résulterait principalement du fractionnement de plagioclase, feldspath alcalin, apatite et oxyde de Fe-Ti à l'origine des anomalies négatives en Eu, Ba, Sr, P et Ti (section 5, Fig. 12).

---

### 13.3. Association des faciès sous- et sursaturés

L'association au sein d'un même complexe alcalin de roches intrusives sous- et sursaturées a été rapportée dans de nombreux complexes alcalins. Cette association ne peut pas s'expliquer par la simple différenciation d'un magma unique à cause d'une barrière thermique formée par le joint albite-orthose dans le système résiduel pétrogénétique (Ne-Ks-Qtz-H<sub>2</sub>O) (Fig. 13.1). Lorsqu'un magma de composition trachytique arrive au liquidus, il évoluera par fractionnement soit vers le minimum granitique ( $m_2$ ) et formera des roches sursaturées en SiO<sub>2</sub> soit vers le minimum de la syénite à néphéline ( $m_1$ ) et formera des roches sous-saturées en SiO<sub>2</sub>.

Dans le complexe d'Ambohimirahavavy, l'association des syénites à néphéline et syénites à quartz pose donc un problème. Une possibilité pour expliquer cette association serait de contaminer un magma saturé à légèrement sous-saturé avec du matériel saturé en silice. C'est cette solution qui paraît la plus plausible comme nous le montre les données isotopiques Sr/Nd de la figure 14 dans la section 5. La lignée sursaturée serait donc la conséquence d'un processus de contamination crustale que subirait un magma déjà évolué (i.e., à composition trachytique) et très légèrement sous-saturé à sous-saturé.

Nous savons que les syénites à néphéline sont localisées sur la bordure interne nord de l'anneau de syénite et qu'elles sont présentes dans des proportions beaucoup plus faibles que les syénites saturées et sursaturées qui forment l'essentiel de l'anneau de syénite. Il est donc raisonnable de supposer que les syénites à quartz résultent de la contamination massive d'un magma sous-saturé par des roches crustales dans un réservoir superficiel et se mettraient en place dans un premier temps et en grande quantité. Des recharges de magmas mantelliques tardives et volumétriquement moins importantes viendraient par la suite réalimenter la chambre magmatique en magma sous-saturé et se seraient injectées sous forme d'intrusion discrète sur la bordure interne nord de l'anneau de syénite. Une évolution similaire a été proposée par (RIISHUUS et al., 2008) pour expliquer la mise en place de l'intrusion de Kangerlussuaq à l'est du Groenland.



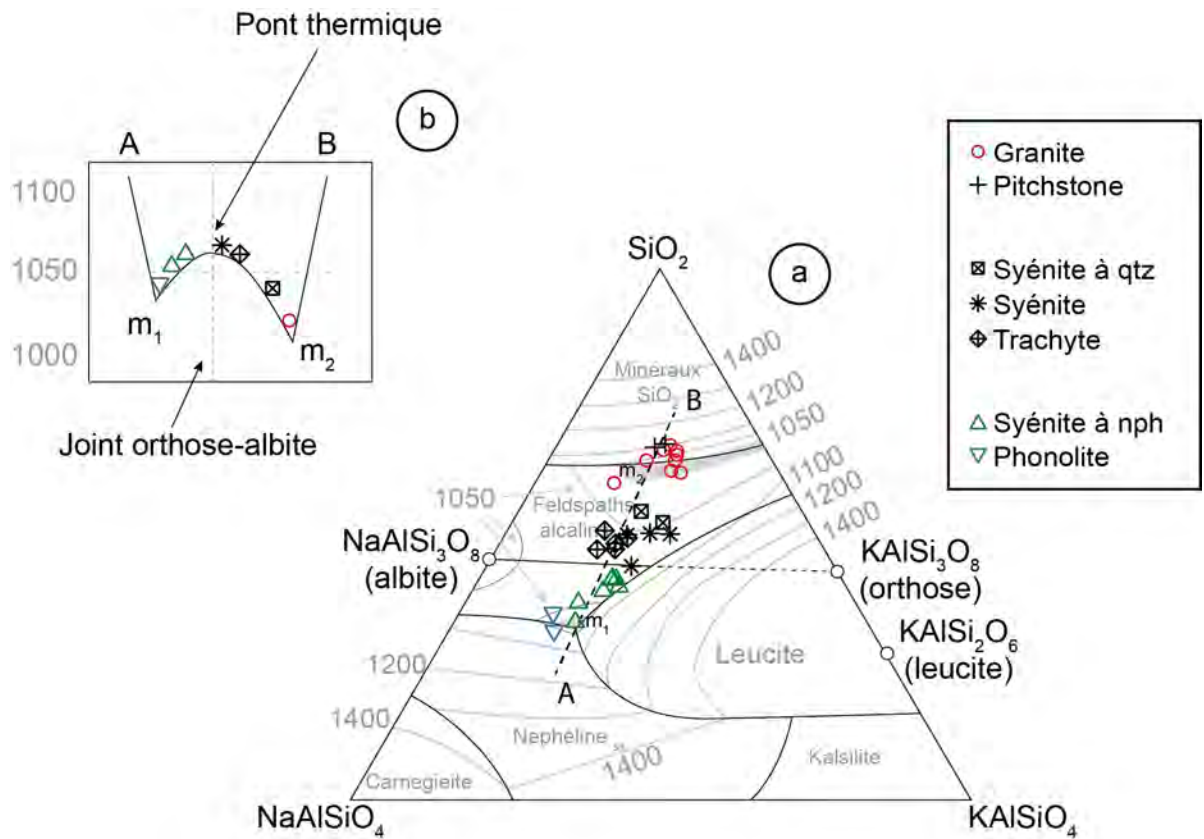


Fig. 13.1.: (a) Diagramme de phase dans le système résiduel  $\text{SiO}_2$ - $\text{NaAlSiO}_4$ - $\text{KAlSiO}_4$  montrant les minimums thermiques  $m_1$  et  $m_2$  à la surface du liquidus (zones grisées) de chaque côté du pont thermique représenté par le joint albite-orthose. Les températures sont en °C. (b) Coupe schématique (A-B) à travers le diagramme de phase montrant le pont thermique formé par le joint albite-orthose.

# 14. Stade évolué

## 14.1. Évolution des roches sous-saturées en silice

La série des roches sous-saturées est représentée par deux termes différemment différenciés, les syénites à néphéline de type-I et de type-II (voir section 5).

Le type-I est caractérisé par la présence de fayalite corrodée localisée au cœur d'autres minéraux ferromagnésiens (pyroxène et amphibole), eux mêmes fortement zonés, avec des cœurs riches en Ca (Cpx-I = hedenbergite, Amp-I = hastingsite) évoluant progressivement vers des termes riches en Na (Cpx-III = ægyrine, Amp-III = arfvedsonite) (voir section 5, Fig. 7). Cette évolution se traduit également par un enrichissement en Th, U, Nb, Ta, Zr, Hf, Sn et TR légères dans l'ægyrine (Fig. 6.1c-d) et par un enrichissement en Zr, Hf, Sn et Li dans les arfvedsonites (Fig. 6.2c-d) (voir section 6). Nous interprétons ces zonations comme le reflet de l'évolution de la composition du magma qui s'enrichit progressivement en Na<sub>2</sub>O et en éléments incompatibles au cours de sa cristallisation. Ce magma semble donc évoluer en système totalement fermé.

Dans ce même type de roche, la bordure externe des ægyrines et des amphiboles est marquée par une chute de la concentration en Zr ainsi qu'en F pour l'amphibole (section 5, Fig. 7). Ces changements brusques de composition peuvent indiquer l'exsolution d'un fluide riche en F en toute fin de cristallisation du magma résiduel.

La syénite à néphéline de type-II est caractérisée par une minéralogie plus évoluée que le type-I et particulièrement riche en F, à amphibole sodi-calcique riche en F (katophorite), pyroxène sodi-calcique (augite ægyrinique), fluorapatite, sodalite, fluorite (absence de fayalite, d'amphibole calcique et de pyroxène calcique) et représenterait donc un faciès extrêmement différencié de la série sous-saturée. C'est aussi dans ce faciès que l'on a retrouvé localement de l'eudialyte magmatique en inclusions dans les feldspaths alcalins et la néphéline (section 10, Fig. 10.2) ce qui montre la saturation en métaux rares dans le magma. À notre connaissance, c'est la première fois qu'une syénite à néphéline agpaïtique est décrite dans les complexes alcalins cénozoïques du nord de Madagascar. Cette roche est comparable aux roches hôtes des gisements magmatiques de métaux rares que l'on trouve par exemple dans le complexe d'Ilímaussaq (voir section 2), bien que les concentrations en métaux rares y soit beaucoup moins importantes. La syénite à néphéline de type-II constitue une cible prioritaire pour l'exploration minière puisqu'elle pourrait indiquer la présence de roches cumulatives riches en métaux rares dans des zones plus profondes.

## 14.2. Évolution des roches sursaturées en silice

Les roches saturées à sursaturées en silice constituent la majorité de l'intrusion circulaire et s'enrichissent progressivement en  $\text{SiO}_2$  vers la partie externe de l'intrusion, passant des syénites à quartz aux granites. Les termes les plus évolués sont représentés par les filons de granite grenu mais surtout par les filons de pegmatite qui ceignent l'anneau de syénite. Le dôme de pitchstone (à composition rhyolitique) au centre de la caldeira semble être déconnecté de l'évolution des autres roches sursaturées comme le montre sa composition métalumineuse alors que les granites sont tous hyperalcalins (section 5). Ce type de roche volcanique, à composition rhyolitique subalcaline, a été également échantillonné dans la partie ouest de la montagne d'Ambre par KARCHE (1972) et par CUCCINIELLO et al. (2011).

Les syénites à quartz et les granites ont des teneurs en métaux rares relativement faibles, ne présentant pas un intérêt économique. Les premiers minéraux porteurs de métaux rares apparaissent dans la syénite à quartz sous forme de zircons de type-I à zonations en secteurs avec des teneurs particulièrement élevées en Th et Y (Fig. 9.1). Ces zonations sont d'origine magmatique et l'enrichissement en ces deux éléments est attribué au fait que les zircons sont les seuls minéraux porteurs de métaux rares présents dans cette roche à pouvoir les incorporer facilement dans leur réseau. L'incorporation de ces éléments se fait par des substitution couplées entre Si et P d'une part et Zr, Hf avec TR, Th et U d'autre part.

Les filons de granites et surtout les filons de pegmatites présentent les plus fortes teneurs en métaux rares. Sur la base de leur texture et de leur minéralisation, nous en avons distingués trois types. Des filons de granite grenu à minéralisation miaskitique magmatique (GR-I), des filons granitiques à minéralisations agpaïtiques magmatiques (GR-III) et des filons pegmatitiques à minéralisation agpaïtique reprise par une minéralisation miaskitique (GR-II). Les observations de terrain n'ont pas permis de connaître les relations chronologiques entre ces différents types de filons mais tous sont localisés sur la bordure externe de l'anneau de syénite et semblent appartenir à une même unité magmatique. De même, les similarités de composition entre les filons de granite grenu et de pegmatite suggèrent qu'ils se soient mis en place lors d'un même événement magmatique. Si tel est le cas, comment expliquer la diversité d'assemblage minéralogique qui les caractérise ?

Pour tenter de répondre à cette question, nous avons étudié le comportement des métaux rares dans les différents faciès de roches. Sur la figure 14.1, j'ai reporté dans des diagrammes log-log les concentrations roche totale de l'ensemble des métaux rares qui nous intéressent (TR et HFSE) en fonction de la concentration en Zr pour les différentes lithologies évoluées du complexe et les différents types de minéralisations. Les analyses des pegmatites proviennent de nos échantillons et de carottes de forage où toute l'épaisseur du filon a été analysé. On peut donc considérer qu'elles sont représentatives de la composition moyenne des pegmatites malgré leur forte hétérogénéité. On note un alignement quasi parfait entre les différents types de syénite, les trachytes, le granite grenu (GR-I) et le granite agpaïtique (GR-III) dans l'ensemble des diagrammes. Cet alignement traduit

---

l'enrichissement progressif en TR et HFSE (éléments incompatibles) vers les faciès les plus évolués par un processus classique de différenciation magmatique. Le terme le plus évolué serait représenté par le granite agpaïtique qui possède les concentrations les plus élevées pour l'ensemble des métaux rares. Le caractère très évolué de ce granite se reflète également dans les concentrations très élevées en fluants (>3500 ppm de F et Cl ; section 7, Tab. 1).

Les pegmatites forment un nuage de points à part, qui s'écarte nettement de l'alignement magmatique. À l'exception du Zr, elles sont systématiquement appauvries en métaux rares par rapport au granite agpaïtique avec des valeurs parfois inférieures d'un ordre de grandeur. Cet écart peut être interprété de deux manières ; soit par un gain relatif en Zr par rapport aux autres métaux rares se traduisant par un déplacement parallèle à l'axe des abscisses vers la droite de l'alignement, soit par une perte des autres métaux rares avec conservation du Zr correspondant à un déplacement vertical sous l'alignement (Fig. 14.1). L'étude des différents types de zircon associés aux pegmatites a montré qu'il existe à la fois des zircons hydrothermaux précipités directement à partir du fluide (section 9, type-II) et formés par remplacement de l'eudialyte (section 9, type-III). C'est donc un double mécanisme d'apport de Zr et de mobilisation des autres métaux rares (TR, Nb, Ta, Th et U) par un fluide orthomagmatique qui pourrait expliquer cet écart au comportement purement magmatique. Cependant, si l'on s'intéresse à l'évolution de la concentration du Nb en fonction des TR, métaux rares qui entrent dans la composition de l'eudialyte, on note que la majorité des pegmatites s'alignent relativement bien avec la tendance magmatique et qu'elles sont enrichies par rapport au granite grenu. Si la totalité du Nb et des TR avait été lessivée lors du remplacement de l'eudialyte, leur concentration devraient être inférieures à celles des granites. Cela montre que ces métaux sont conservés lors du processus de remplacement et précipitent sous forme de phases secondaires. On retrouve ces phases secondaires disséminées dans la pegmatite sous des formes très variées, fluorocarbonates de TR, Y-fergusonite, ilménite à Nb.

La présence de reliques d'eudialyte dans certaines pegmatites nous apporte la preuve que le magma avait une composition agpaïtique et contenait une grande quantité de métaux rares qui ont pu cristalliser sous forme d'eudialyte. La richesse en Zr de ce magma se reflétait également dans la composition de l'ægryne qui contenait plus de 1,4 % de  $\text{ZrO}_2$  (Fig. 11.5).

Le stade suivant a vu l'exsolution d'un fluide qui au sein du magma se traduit par le brusque changement de composition des bordures externes de l'ægryne, appauvries en Zr, Ca et enrichies en Ti (Fig. 11.5). Les petits cristaux d'ægrynes observés autour du phénocristal ont probablement précipité durant ce stade comme l'indique leur composition identique à celle de la bordure. Les inclusions fluides très salées contenant des cristaux d'ægrynes seraient le témoin de ce fluide (Fig. 11.7). Ce fluide est en déséquilibre avec l'eudialyte ce qui cause sa déstabilisation et son remplacement progressif en zirconsilicate de Ca-Na puis en zircon de type-III. Ce fluide altère aussi les bordures externes de l'ægryne et précipite localement des zircons et des minéraux porteurs de TR (Fig. 11.5). Ces TR proviennent très probablement de l'altération de l'eudialyte étant donné que les pseudomorphoses n'en contiennent pas.

Le modèle que nous venons de proposer reste relativement simpliste car il ne faut pas

oublier que la distribution des minéraux porteurs de métaux rares dans ces pegmatites, à l'image de leurs textures, est très variée et extrêmement hétérogène à l'intérieur d'un même filon. Par exemple, dans les portions de filon à pseudomorphoses à zircons dendritiques (type-III-B et C, Fig. 11.6a-b-c), on n'observe aucun autre minéral porteur de métaux rares. C'est également dans ces portions que l'on trouve les amphiboles totalement remplacées par des assemblages secondaires ce qui suggère que l'altération y a été particulièrement intense. À l'inverse, d'autres filons de pegmatites ont conservé des reliques d'eudialyte et les phases secondaires à métaux rares ont précipité soit directement à l'intérieur des pseudomorphoses soit à proximité dans le quartz. Ces hétérogénéités sont le reflet de la nature localisée des circulations de fluide.



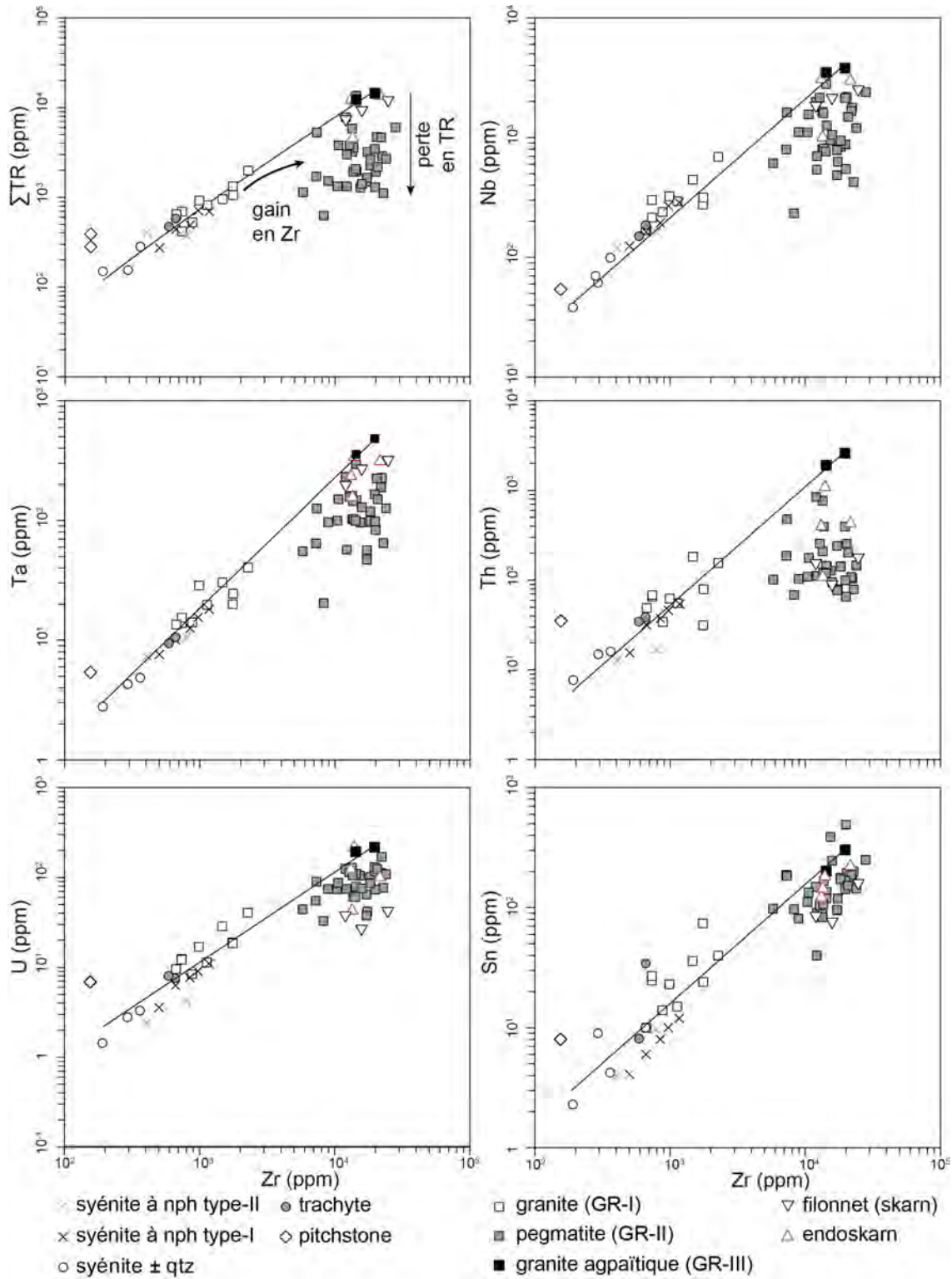


Fig. 14.1.: Évolution de la concentration en TR, Nb, Ta, Th, U et Sn en fonction du Zr dans les différentes lithologies du complexe d'Ambohimirahavavy.

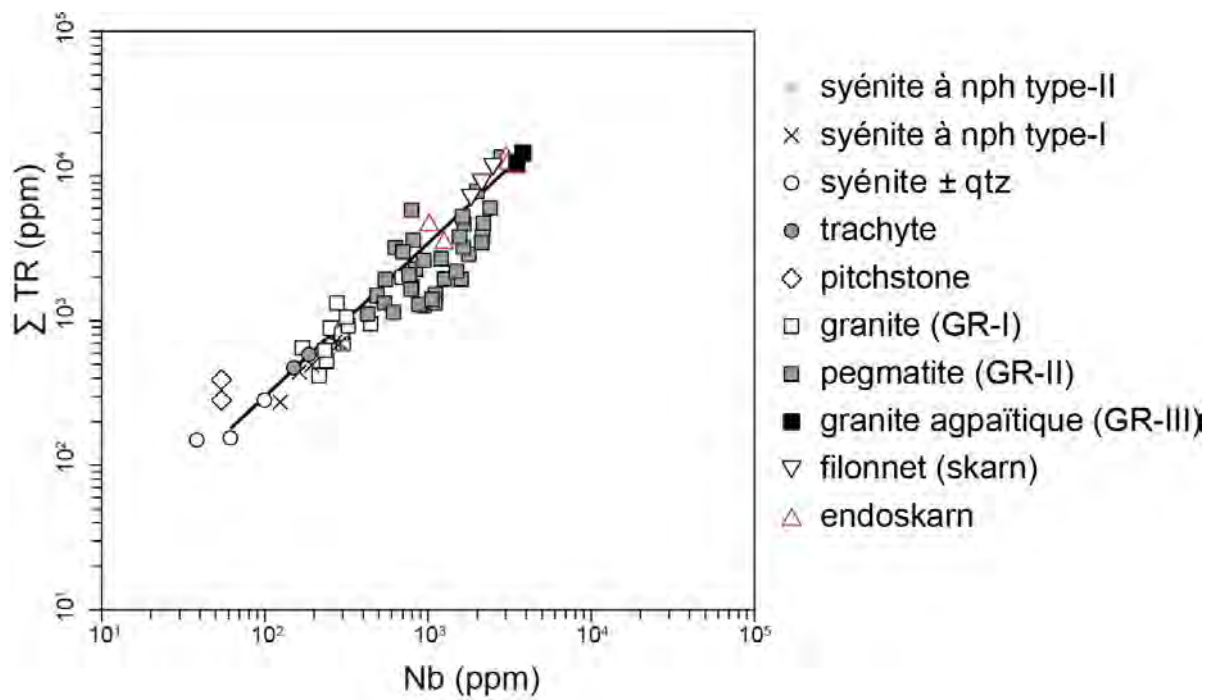


Fig. 14.2.: Évolution de la concentration en TR en fonction du Nb dans les différentes lithologies du complexe d'Ambohimirahavavy.

## 15. Rôle et nature des fluides hydrothermaux

De nombreux indices nous ont apporté la preuve de l'action de fluides hydrothermaux, en particulier dans les faciès sursaturés. Dans la syénite à quartz et dans le granite, les fluides hydrothermaux sont à l'origine des textures des zircons à inclusions riches en Th et Y (Fig. 9.1). Dans les pegmatites, la preuve la plus évidente consiste en la présence de pseudomorphoses plus ou moins complètes d'eudialytes et d'amphiboles. Il existe également des preuves de transport de métaux rares par des fluides qui ne semblent pas directement associés à la présence des pegmatites. Par exemple, sur la figure 15.1, on peut voir une veinule de quartz riche en minéraux porteurs de métaux rares de type zircon, bastnaésite-(Ce), pyrochlore et monazite-(Ce) recoupant une microsyénite totalement dépourvue de minéralisation. L'absence totale de minéralisation dans la roche encaissante permet d'affirmer que les minéraux riches en métaux rares proviennent exclusivement de la veine de quartz. Ces observations sont en accord avec la formation de zircons hydrothermaux, et montre que ce fluide pourrait être responsable de la précipitation de ces zircons (type-II).

L'étude préliminaire des inclusions fluides associées à la pegmatite (voir section 11) a montré qu'un fluide salé s'exsolvait en fin de cristallisation. Ces inclusions sont systématiquement caractérisées par l'association d'inclusions riches en vapeur et d'inclusions riches en liquide saturées en halite (Fig. 11.7). Ces associations témoignent d'un fluide piégé dans le champ vapeur-liquide et, comme dans le cas du skarn (section 8), suggère le piégeage d'un fluide orthomagmatique. Lors de son exsolution, ce fluide avait une température de l'ordre de 400 °C en accord avec les conditions de fin de cristallisation des pegmatites hyperalcalines enrichies en fluants (LONDON, 2008). Un deuxième type de fluide a été observé dans ces roches ; il est caractérisé par une très faible salinité et des températures d'homogénéisation légèrement inférieures et pourrait représenter un fluide d'origine météorique. L'observation microscopique a également montré des populations d'inclusions fluides riches en solide avec des rapports L-V-S relativement homogènes qui indique que beaucoup de ces phases sont des minéraux fils. L'étude par MEB de ces solides dans des inclusions fluides ouvertes (Fig. 11.8) nous a permis d'identifier la fluorite, la calcite, des chlorures complexes à Fe-Na-K-Ca-Mn et des minéraux à métaux rares (TR et Zr). La présence de minéraux fils contenant des métaux rares montre encore une fois le potentiel du fluide à transporter ces éléments en solution. Cependant, nous ne pouvons pas exclure la possibilité que certains de ces solides puissent représenter des minéraux piégés. La présence de minéraux fils à métaux rares a également été rapportée dans les massifs alcalins de Tamazeght, de Strange Lake et du Mont Saint Hilaire (SALVI et WILLIAMS-JONES, 1990 ; VARD et WILLIAMS-JONES, 1993 ; SALVI, FONTAN et al.,

2000). Ces auteurs en ont déduit que des quantités importantes de métaux rares ont été transportées par les fluides.

Des fluides similaires ont été observés dans les skarns et ont joué un rôle essentiel dans la formation de la minéralisation en métaux rares (voir section 8). Dans ce dernier cas, on a pu montrer que ces métaux se sont déposés suite au mélange d'un fluide orthomagmatique salé riche en Cl, F et métaux rares avec un fluide météorique et à son interaction avec un encaissant calcaire. Les métaux rares transportés en solution sous forme de chloro- et fluoro-complexes sont déstabilisés par un changement de pH, de température et par une baisse de l'activité du F causée par cette interaction.

Pour terminer, il faut mentionner la présence dans le granite agpaïtique d'inclusions fluides caractérisées par des teneurs élevées en  $\text{CaCl}_2$  et des températures d'homogénéisation plus faibles que dans les pegmatites (Fig. 11.9). Ce fluide est certainement à l'origine de la métasomatose calcique qui s'exprime dans cette roche par le remplacement de la paragenèse primaire (eudialyte et nacareniobsite-(Ce)) par une paragenèse secondaire très calcique (calcite, titanite; Fig. 11.1). Bien que la paragenèse primaire du granite à eudialyte (eudialyte et nacareniobsite-(Ce)) soit plus riche en Ca que celle des pegmatites, la teneur en CaO roche totale reste faible ( $\text{CaO} = 3,22\%$ ; section 7, Tab. 1). Ces observations suggèrent que le fluide responsable du métasomatisme calcique dérive en partie des roches sédimentaires encaissantes.

## 15.1. Rôle de l'encaissant, le cas particulier du skarn

Le style de minéralisation de type skarn décrit dans la section 8 est une exception au sein du massif, et se traduit par la formation de minéralisations riches en métaux rares au sein d'une zone de réaction formée au contact entre des filonnets de granite et d'un encaissant calcaire. À la différence des minéralisations qui caractérisent les pegmatites où l'eudialyte est le minéral remplacé, ici, le pyroxène est le principal minéral remplacé et hôte de la minéralisation secondaire. Cela est probablement lié à la nature carbonatée de l'encaissant, les fluides étaient donc particulièrement enrichis en Ca et ont provoqué la déstabilisation de ce pyroxène sodique.

Une autre particularité de ce type de minéralisation est que les filons majeurs de granite (section 8, Fig. 2) ne présentent pas les concentrations en métaux rares très élevées que l'on peut trouver dans les filonnets alors que ces derniers sont directement issus de ces filons. Ces filonnets représentent les magmas extrêmement différenciés, très riches en fluants et en éléments incompatibles, issus de la cristallisation des filons majeurs qui se sont échappés à la faveur du réseau de fractures très développé dans l'encaissant calcaire. En revanche, dans les encaissants sédimentaires de nature différente tels que les mudstones, la fracturation est beaucoup moins développée, les fluides ne peuvent s'échapper et restent concentrés dans les filons de pegmatites.

Cependant, les échantillons d'endoskarn et des filonnets à pseudomorphose de pyroxène ont des compositions en TR, Nb et Ta équivalentes à légèrement inférieures à celles du granite agpaïtique mais supérieures à la majorité des filons de pegmatites (Fig. 14.1). Cela montre que la totalité des métaux rares contenus dans le fluide orthomagmatique

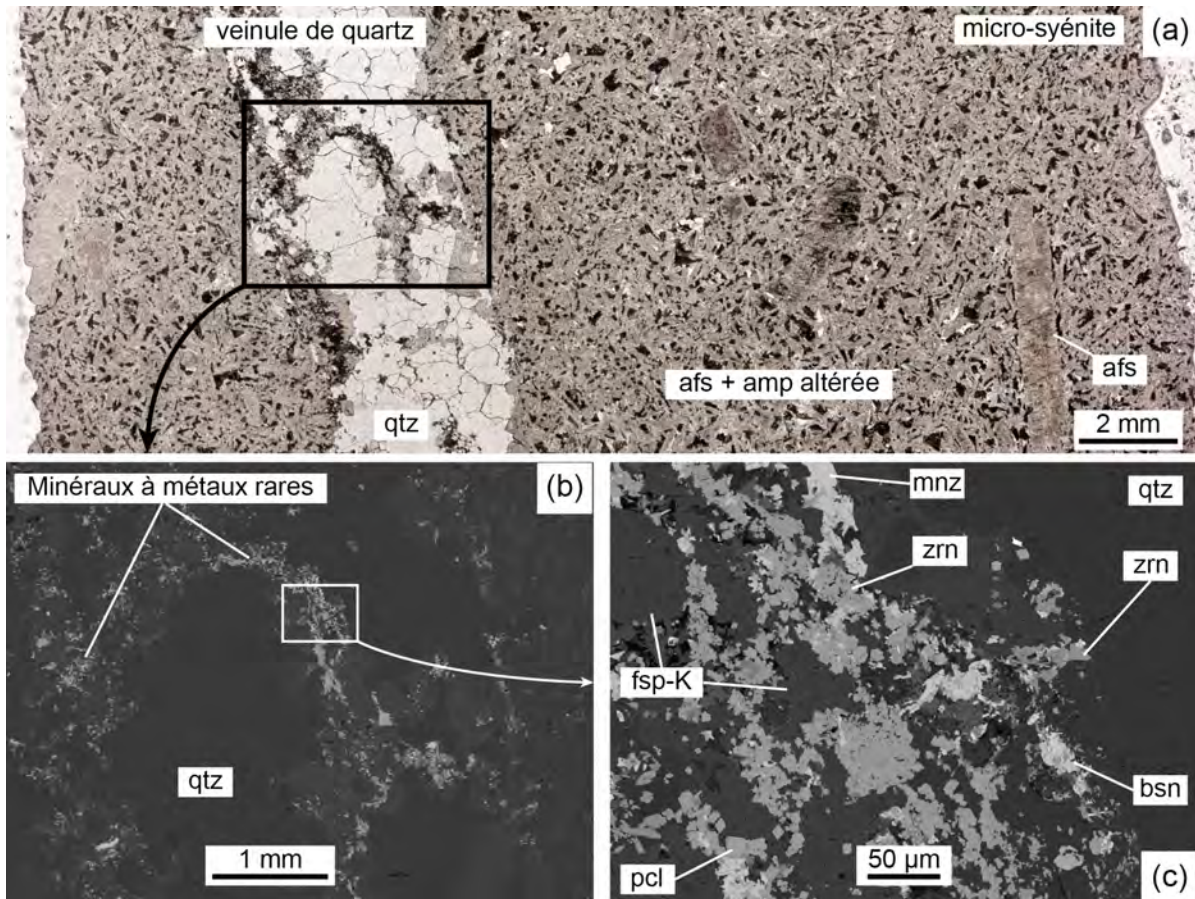


Fig. 15.1.: (a) Image scannée de lame mince et (b-c) images en électrons rétrodiffusés d'une veine de quartz recoupant une microsyénite. La veine est riche en microcristaux porteurs de métaux rares de type zircon, pyrochlore et monazite-(Ce).



ont été piégés. Le processus de formation du skarn semble donc avoir été particulièrement efficace pour concentrer les métaux rares dans un volume restreint.

# Conclusions et perspectives

Dès le début du XX<sup>e</sup> siècle, Alfred Lacroix avait remarqué l'intérêt scientifique majeur que représentait la péninsule d'Ampasindava du fait de la diversité des assemblages pétrographiques que l'on pouvait y rencontrer. Un siècle plus tard, l'étude détaillée du complexe d'Ambohimirahavavy présentée dans ce manuscrit vient illustrer ce propos et souligne davantage le caractère unique de cette province alcaline. À cet intérêt scientifique se rajoute un intérêt économique majeur dans le contexte actuel de demande en métaux rares.

En effet, cette étude a permis de documenter un nouvel exemple de granite agpaïtique à eudialyte, décrit seulement dans deux autres complexes alcalins dans le monde. Cette étude a également montré un exemple rare de minéralisation en métaux rares de type skarn associée à des granites hyperalcalins. Elle met en évidence le rôle primordial joué par l'encaissant carbonaté dans la formation de concentrations économiques qui agit comme un piège en forçant la précipitation des métaux rares transportés par le fluide sous formes de fluorocarbonates de TR. Nous montrons également la grande diversité de compositions et de textures que peuvent adopter des zircons dans des conditions de cristallisation hyperalcalines et riches en fluants. Dans un tel cas d'étude, la méthode de datation U-Pb en contexte par LA-ICP-MS se révèle être le seul outil suffisamment discriminant pour distinguer l'évènement hydrothermal de l'évènement magmatique.

Une des problématiques principales abordée dans cette thèse concernait les processus à l'origine de la formation des minéralisations en métaux rares du complexe alcalin d'Ambohimirahavavy. L'ensemble des résultats obtenus indique qu'elles sont issues à la fois de processus magmatiques et hydrothermaux. Ces minéralisations n'atteignent des concentrations économiques que dans des conditions très particulières d'enrichissement extrême en alcalins et fluants qui permettent aux métaux rares de se concentrer dans les magmas les plus différenciés et de cristalliser sous forme de minéraux agpaïtiques (eudialyte, nacareniobsite-(Ce) et silicate de Th-Ca-K). Ce stade magmatique aboutit dans la grande majorité des cas à l'exsolution d'un fluide hydrothermal dont l'action principale est la remobilisation et la redistribution des minéralisations magmatiques agpaïtiques déjà existantes. La remobilisation des métaux rares est limitée et la majorité précipitent sous forme de phases secondaires, directement dans les filons ou aux épontes de celui-ci dans le cas particulier du skarn.

Les pegmatites hyperalcalines sont des objets géologiques relativement peu étudiés, en comparaison du grand nombre d'études disponibles sur les pegmatites hyperalumineuses (e.g. la pegmatite de Tanco). Cette étude apporte des informations intéressantes mettant en évidence l'extrême complexité texturale et la diversité de leur contenu minéralogique ; toutefois, elle nécessite une étude complémentaire pour comprendre leur organisation et la distribution des minéraux rares dans les diverses zones pétrographiques.

Si le transport des métaux rares par les fluides a bien été mis en évidence par ce travail, l'étape suivante concernera l'analyse des inclusions fluides par ablation-laser couplée à l'ICP-MS. Par cette méthode, il sera possible de quantifier les proportions de métaux rares transportées par les fluides et dans le cas du skarn par exemple, d'estimer les quantités de fluides nécessaires à la formation de ces concentrations.

Ce travail a été rendu possible grâce aux nouveaux accès ouverts lors des travaux d'exploration de la compagnie Tantalus Rare Earth et a permis une meilleure compréhension de la géologie du complexe d'Ambohimirahavavy et de la formation de ses minéralisations. En revanche, tout reste à faire sur les autres complexes de la péninsule d'Ampasindava, en particulier sur les complexes de Bezavona, d'Andranomatavy et de Manongarivo. D'après les quelques descriptions disponibles, ces complexes montrent également des associations de faciès sous- et sursaturés et possèdent des minéralisations à métaux rares, notamment dans les faciès sursaturés des complexes d'Andranomatavy et de Manongarivo. Une campagne de terrain ambitieuse menée sur l'ensemble de ces complexes apporterait une vue d'ensemble sur la mise en place des complexes dans la province d'Ampasindava et sur la formation des minéralisations en métaux rares qui leurs sont associées.

# Références bibliographiques

- AIGNER-TORRES, M., J. BLUNDY, P. ULMER et T. PETTKE (2007). Laser Ablation IC-PMS study of trace element partitioning between plagioclase and basaltic melts : an experimental approach. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **153** : 647–667. (Cf. p. 82).
- ALLÈGRE, C. et J. MINSTER (1978). Quantitative models of trace element behavior in magmatic processes. *Earth and Planetary Science Letters*, **38** : 1–25. (Cf. p. 81).
- AYERS, J. C., L. ZHANG, Y. LUO et T. J. PETERS (2012). Zircon solubility in alkaline aqueous fluids at upper crustal conditions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **96** : 18–28. (Cf. p. 29).
- BADIN, J. (1996). Observation sur la croissance fractale des cristaux de pyridinate de mercure engendrés dans un gel d'Agar. *Bulletin de liaison de la société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, **8** : 30–34. (Cf. p. 199).
- BAKER, B. (1987). Outline of the petrology of the Kenya rift alkaline province. In : *Alkaline igneous rocks*, sous la dir. de J. FITTON et B. UPTON, 293–311 (cf. p. 34).
- BARDINTZEFF, J. M., J. P. LIEGEOIS, B. BONIN, H. BELLON et G. RASAMIMANANA (2010). Madagascar volcanic provinces linked to the Gondwana break-up : Geochemical and isotopic evidences for contrasting mantle sources. *Gondwana Research*, **18** : 295–314. (Cf. p. 47).
- BARNES, H. (1997). Solubilities of ore minerals. In : *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 3<sup>e</sup> éd. Sous la dir. de H. BARNES, 404–460 (cf. p. 29).
- BÉSAIRIE, H. (1964). Carte géologique de Madagascar au 1/1 000 000 (cf. p. 37, 49).
- BGS (2010). Rapport : Commodity profile Uranium. URL : <http://www.bgs.ac.uk/mineralsuk/statistics/mineralProfiles.html> (cf. p. 16).
- (2011). Rapport : Rare-Earth Elements. URL : <http://www.bgs.ac.uk/downloads/start.cfm?id=1638> (cf. p. 17).
  - (2012). Page internet : Risk list 2012. URL : <http://www.bgs.ac.uk/downloads/start.cfm?id=2643> (cf. p. 10).
- BGS-USGS-GLW (2008). Rapport CR/08/078 : Révision de la cartographie géologique et minière des zones Nord, Centre et Centre-Est de Madagascar (cf. p. 37, 39, 41, 47, 49, 51).
- BLUNDY, J. et B. WOOD (2003). Partitioning of trace elements between crystals and melts. *Earth and Planetary Science Letters*, **210** : 383–397. (Cf. p. 82).
- BOILY, M. et A. E. WILLIAMS-JONES (1994). The role of magmatic and hydrothermal processes in the chemical evolution of the strange lake plutonic complex, quebec-labrador. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **118** : 33–47. (Cf. p. 21).
- BOTTAZZI, P., M. TIEPOLO, R. VANNUCCI, A. ZANETTI, R. BRUMM, S. F. FOLEY et R. OBERTI (1999). Distinct site preferences for heavy and light REE in amphibole and the prediction of Amph/LDREE. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **137** : 36–45. (Cf. p. 93).
- BUCHWALDT, R. (2006). The geology of the neoproterozoic and cenozoic rocks of north Madagascar. PhD thesis, university of Washington, USA. (Cf. p. 42, 47).
- CARTLEDGE, G. H. (1928). Studies on the periodic system. I. The ionic potential as a periodic function. *Journal of the American Chemical Society*, **50** : 2855–2863. (Cf. p. 7).
- CASTOR, S. B. (2008). The mountain pass rare-earth carbonatite and associated ultrapotassic rocks, California. *The Canadian Mineralogist*, **46** : 779–806. (Cf. p. 14).
- ČERNÝ, P. (1991). Rare-element Granitic Pegmatites. Part I : Anatomy and Internal Evolution of Pegmatitic Deposits. *Geoscience Canada*, **18** : 49–67. (Cf. p. 15).
- ČERNÝ, P. et T. S. ERCIT (2005). The classification of granitic pegmatites revisited. *The Canadian Mineralogist*, **43** : 2005–2026. (Cf. p. 27, 28).

- CHAKHMOURADIAN, A. R., E. P. REGUIR, V. S. KAMENETSKY, V. V. SHARYGIN et A. V. GOLOVIN (2013). Trace-element partitioning in perovskite : Implications for the geochemistry of kimberlites and other mantle-derived undersaturated rocks. *Chemical Geology*, **353** : 112–131. (Cf. p. 82).
- CHAKHMOURADIAN, A. R. et A. N. ZAITSEV (2012). Rare Earth Mineralization in Igneous Rocks : Sources and Processes. *Elements*, **8** : 347–353. (Cf. p. 1, 21).
- CHI, R. et J. TIAN (2008). Weathered crust elution-deposited rare earth ores. 308 p. (Cf. p. 16).
- CHOPARD, B., H. J. HERRMANN et T. VICSEK (1991). Structure and growth mechanism of mineral dendrites. *Nature*, **353** : 409–412. (Cf. p. 199).
- CHOROWICZ, J., J. M. BARDINTZEFF, G. RASAMIMANANA, P. CHOTIN, C. THOUIN et J. P. RUDANT (1997). An approach using SAR ERS images to relate extension fractures to volcanic vents : examples from iceland and Madagascar. *Tectonophysics*, **271** : 263–283. (Cf. p. 238).
- CHOROWICZ, J. (2005). The East African rift system. *Journal of African Earth Sciences*, **43** : 379–410. (Cf. p. 34).
- CORFU, F., J. M. HANCHAR, P. W. HOSKIN et P. KINNY (2003). Atlas of Zircon Textures. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **53** : 469–500. (Cf. p. 192).
- CUCCINIELLO, C., L. MELLUSO, V. MORRA, M. STOREY, I. ROCCO, L. FRANCIOSI, C. GRIFA, C. PETRONE et M. VINCENT (2011). New  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  ages and petrogenesis of the Massif d'Ambre volcano, northern Madagascar. *Geological Society of America Special Papers*, **478** : 257–281. (Cf. p. 42, 45, 242).
- DASGUPTA, R., M. M. HIRSCHMANN, W. F. McDONOUGH, M. SPIEGELMAN et A. C. WITHERS (2009). Trace element partitioning between garnet lherzolite and carbonatite at 6.6 and 8.6 GPa with applications to the geochemistry of the mantle and of mantle-derived melts. *Chemical Geology*, **262** : 57–77. (Cf. p. 82).
- DAVIDSON, A. (1978). The Blachford Lake intrusive suite : an Aphebian alkaline plutonic complex in the Slave province, Northwest Territories. *Current research, part A, Geological Survey of Canada, Paper 78-1A* : 119–127. (Cf. p. 22).
- DEPAOLO, D. J. (1981). Trace-element and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallization. *Earth and Planetary Science Letters*, **53** : 189–202. (Cf. p. 1).
- DERUELLE, B., S. NGOUNOUNO et D. DEMAÏFFE (2007). The "Cameroon Hot Line" (CHL) : A unique example of active alkaline intraplate structure in both oceanic and continental lithospheres. *Comptes Rendus Geoscience*, **339** : 589–600. (Cf. p. 34, 35).
- DONNOT, M. (1963). Rapport : Les complexes intrusifs alcalins de la province pétrographique d'Ampasindava et leurs minéralisations (cf. p. 49–52).
- EMERICK, C. M. et R. A. DUNCAN (1982). Age Progressive Volcanism In The Comores Archipelago, Western Indian-Ocean And Implications For Somali Plate-Tectonics. *Earth and Planetary Science Letters*, **60** : 415–428. (Cf. p. 40, 42, 47, 237).
- (1983). Errata. *Earth and Planetary Science Letters*, **62** : 439. (Cf. p. 40, 47).
- FITTON, J. G. (1987). The Cameroon line, West africa : a comparison between oceanic and continental alkaline volcanism. In : *Alkaline igneous rocks*, sous la dir. de J. G. FITTON et B. G. J. UPTON, 273–291 (cf. p. 34, 35).
- FLOYD, P. A. et J. A. WINCHESTER (1975). Magma type and tectonic setting discrimination using immobile elements. *Earth and Planetary Science Letters*, **27** : 211–218. (Cf. p. 8).
- FOLAND, K. A., J. D. LANDOLL, C. M. B. HENDERSON et C. JIANGFENG (1993). Formation of cogenetic quartz and nepheline syenites. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **57** : 697–704. (Cf. p. 1).
- GANZEEV, A. A. et O. K. GRECHISHCHEV (2003). A new genetic type of rare-metal alkali granites of Madagascar. *Russian geology and geophysics*, **44** : 539–553. (Cf. p. 3, 201).
- GILL, R. (2010). Igneous rocks and processes : a practical guide. 428 p. (Cf. p. 20, 34, 35).
- GINSBURG, A. (1984). The geological condition of the location and the formation of granitic pegmatites. In : *International Geological Congress 27th, Proceedings*. 245–260. (Cf. p. 27).
- GOLDSCHMIDT, V. M. (1937). The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. *Journal of the Chemical Society*, 655–673. (Cf. p. 7).



- GRÉGOIRE, M., B. N. MOINE, S. Y. O'REILLY, J. Y. COTTIN et A. GIRET (2000). Trace element residence and partitioning in mantle xenoliths metasomatized by highly alkaline, silicate- and carbonate-rich melts (Kerguelen Islands, Indian Ocean). *Journal of Petrology*, **41** : 477–509. (Cf. p. 82).
- GRIFFIN, W., W. POWELL, N. PEARSON et S. O'REILLY (2008). Glitter : data reduction software for laser ablation ICP-MS. In : *Laser ablation-ICP-MS in the Earth Sciences : current practices and outstanding issues*, sous la dir. de P. SYLVESTER. 308–311. (Cf. p. 229).
- GUILLONG, M., D. MEIER, M. ALLAN, C. HEINRICH et B. YARDLEY (2008). SILLS : A MATLAB-based program for the reduction of laser ablation ICP-MS data of homogeneous materials and inclusions. In : *Laser ablation ICP-MS in the earth sciences : current practices and outstanding issues*, sous la dir. de P. SYLVESTER (cf. p. 82).
- HAAS, J. R., E. L. SHOCK et D. C. SASSANI (1995). Rare earth elements in hydrothermal systems : Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59** : 4329–4350. (Cf. p. 30).
- HANCHAR, J. M. et W. van WESTRENNEN (2007). Rare earth element behavior in zircon-melt systems. *Elements*, **3** : 37–42. (Cf. p. 194).
- HARRIS, C., G. CRESSEY, J. D. BELL, F. B. ATKINS et S. BESWETHERICK (1982). An occurrence of rare-earth-rich eudialyte from Ascension Island, south-atlantic. *Mineralogical Magazine*, **46** : 421–425. (Cf. p. 201, 206).
- HARRIS, C. et R. S. RICKARD (1987). Rare-earth-rich eudialyte and dalyite from a peralkaline granite dyke at Straumsvola, Dronning Maud Land, Antarctica. *Canadian Mineralogist*, **25** : 755–762. (Cf. p. 201, 206).
- HATCH, G. P. (2012). Dynamics in the global market for Rare Earths. *Elements*, **8** : 341–346. (Cf. p. 10).
- HOSKIN, P. W. O. (2005). Trace-element composition of hydrothermal zircon and the alteration of Hadean zircon from the Jack Hills, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69** : 637–648. (Cf. p. 195–197).
- HOSKIN, P. W. O. et U. SCHALTEGGER (2003). The Composition of Zircon and Igneous and Metamorphic Petrogenesis. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **53** : 27–62. (Cf. p. 194, 198).
- JAHS, R. H. et C. W. BURNHAM (1969). Experimental studies of pegmatite genesis ; I, A model for the derivation and crystallization of granitic pegmatites. *Economic Geology*, **64** : 843–864. (Cf. p. 28).
- JOHNSON, O. et J. D. GRICE (1999). The crystal chemistry of the eudialyte group. *The Canadian Mineralogist*, **37** : 865–891. (Cf. p. 204, 212).
- KARCHE, J. P. (1972). Contribution à l'étude géologique de la Montagne d'Ambre et des régions voisines du Nord de Madagascar. Thèse, Université de Besançon, France. (Cf. p. 40, 42, 43, 45, 46, 242).
- KELLY, W. C. et P. A. BURGIO (1983). Cryogenic scanning electron microscopy of fluid inclusions in ore and gangue minerals. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, **78** : 1262–1267. (Cf. p. 223).
- KLIMM, K., J. D. BLUNDY et T. H. GREEN (2008). Trace element partitioning and accessory phase saturation during H<sub>2</sub>O-saturated melting of basalt with implications for subduction zone chemical fluxes. *Journal of Petrology*, **49** : 523–553. (Cf. p. 82).
- KOGARKO, L. N., Y. LAHAYE et G. P. BREY (2010). Plume-related mantle source of super-large rare metal deposits from the Lovozero and Khibina massifs on the Kola Peninsula, Eastern part of Baltic Shield : Sr, Nd and Hf isotope systematics. *Mineralogy and Petrology*, **98** : 197–208. (Cf. p. 21).
- KOUCHI, A., Y. SUGAWARA, K. KASHIMA et I. SUNAGAWA (1983). Laboratory growth of sector zoned clinopyroxenes in the system CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-CaTiAl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **83** : 177–184. (Cf. p. 192).
- KOVALENKO, V. I., G. M. TSARYEVA, A. V. GOREGLYAD, V. V. YARMOLYUK, V. A. TROITSKY, R. L. HERVIG et G. L. FARMER (1995). The peralkaline granite-related Khaldzan-Buregtey rare-metal (Zr, Nb, REE) deposit, western Mongolia. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, **90** : 530–547. (Cf. p. 99).
- KOVALENKO, V. I., V. V. YARMOLUYK, E. B. SAL'NIKOVA, A. M. KOZLOVSKY, A. B. KOTOV, V. P. KOVACH, V. M. SAVATENKOV, N. V. VLADYKIN et V. A. PONOMARCHUK (2006). Geology, geochronology,

- and geodynamics of the Khan Bogd alkali granite pluton in southern Mongolia. *Geotectonics*, **40** : 450–466. (Cf. p. 22).
- KRAMM, U. et L. N. KOGARKO (1994). Nd and Sr isotope signatures of the Khibina and Lovozero agpaïtic centers, Kola-alkaline province, Russia. *Lithos*, **32** : 225–242. (Cf. p. 1, 20, 36).
- KÜSTER, D. (2009). Granitoid-hosted Ta mineralization in the Arabian–Nubian Shield : Ore deposit types, tectono-metallogenetic setting and petrogenetic framework. *Ore Geology Reviews*, **35** : 68–86. (Cf. p. 16).
- KYNICKY, J., A. R. CHAKHMOURADIAN, C. XU, L. KRMICEK et M. GALIOVA (2011). Distribution and evolution of zirconium mineralization in peralkaline granites and associated pegmatites of the Khan Bogd complex, southern Mongolia. *Canadian Mineralogist*, **49** : 947–965. (Cf. p. 22, 99).
- LACROIX, A. (1902a). Matériaux pour la minéralogie de Madagascar. Les roches alcalines caractérisant la province pétrographique d’Ampasindava. In : *Nouvelles archives du muséum*, 4<sup>e</sup> série, (cf. p. 50, 52).
- (1902b). Matériaux pour la minéralogie de Madagascar. Les roches alcalines caractérisant la province pétrographique d’Ampasindava (deuxième mémoire). In : *Nouvelles archives du muséum*, 4<sup>e</sup> série, (cf. p. 50).
- (1915). Sur un type nouveau de roche granitique alcaline, renfermant une eucolite. *Comptes rendus hebdomadaires de l’Académie des sciences*, 253–258. (Cf. p. 3, 201).
- (1922a). Minéralogie de Madagascar, Tome I, Géologie minéralogie descriptive. 624 p. (Cf. p. 3, 37, 50, 51).
- (1922b). Minéralogie de Madagascar, Tome II, Minéralogie appliquée lithologie. 694 p. (Cf. p. 3, 37, 50).
- (1923). Minéralogie de Madagascar, Tome III, lithologie, appendice, index géographique. 431 p. (Cf. p. 3, 37, 50, 51).
- LARSEN, L. M. et H. SØRENSEN (1987). The Ilímaussaq intrusion –progressive crystallization and formation of layering in an agpaïtic magma. In : *Alkaline igneous rocks*, sous la dir. de J. FITTON et B. UPTON. 473–488. (Cf. p. 20, 36).
- LE MAITRE, R. W., A. STRECKEISEN, B. ZANETTIN, M. LE BAS, B. BONIN, P. BATEMAN, G. BELLINI, A. DUDEK, S. EFREMOVA, J. KELLER, J. LAMEYRE, P. SABINE, R. SCHMID, H. SØRENSEN et A. R. WOOLLEY (2002). Igneous rocks : a classification and glossary of terms. (Cf. p. 26).
- LEBAS, M. J., R. W. LEMAITRE, A. STRECKEISEN et B. ZANETTIN (1986). A chemical classification of volcanic-rocks based on the total alkali silica diagram. *Journal of Petrology*, **27** : 745–750. (Cf. p. 45, 48).
- LINNEN, R. L., I. M. SAMSON, A. E. WILLIAMS-JONES et A. R. CHAKHMOURADIAN (2014). 13.21 - Geochemistry of the Rare-Earth Element, Nb, Ta, Hf, and Zr Deposits. In : *Treatise on Geochemistry*, 2<sup>e</sup> éd. Sous la dir. de H. HEINRICH et K. TUREKIAN. 543–568. (Cf. p. 1, 14).
- LONDON, D. (2008). Pegmatites. Canadian Mineralogist Special Publication 10. 347 p. (Cf. p. 28, 247).
- LUDWIG, K. R. (2008). Using Isoplot/Ex, Version 3.70 : a geochronological toolkit for Microsoft Excel. *Berkeley Geochronology Center Special Publication*, **4** : 76. (Cf. p. 229).
- MACDONALD, R. (2012). Evolution of peralkaline silicic complexes : Lessons from the extrusive rocks. *Lithos*, **152** : 11–22. (Cf. p. 238).
- MARKL, G., M. MARKS et B. R. FROST (2010). On the controls of oxygen fugacity in the generation and crystallization of peralkaline melts. *Journal of Petrology*, **51** : 1831–1847. (Cf. p. 26).
- MARKL, G., M. MARKS et A. ZAITSEV (2012). Editorial. *Lithos*, **152** : 1–2. (Cf. p. 1).
- MARKL, G. (2006). Peralkaline rocks : A special issue dedicated to Henning Sørensen. *Lithos*, **91** : ix–xii. (Cf. p. 1).
- MARKS, M., R. HALAMA, T. WENZEL et G. MARKL (2004). Trace-element variations in clinopyroxene and amphibole from alkaline to peralkaline syenites and granites : implications for mineral-melt trace-element partitioning. *Chemical Geology*, **211** : 185–215. (Cf. p. 36, 82, 87, 91, 94, 95).
- MARKS, M., K. HETTMANN, J. SCHILLING, B. R. FROST et G. MARKL (2011). The mineralogical diversity of alkaline igneous rocks : critical factors for the transition from miaskitic to agpaïtic phase assemblages. *Journal of Petrology*, **52** : 439–455. (Cf. p. 26, 100).

- MARKS, M., T. VENNEMANN, W. SIEBEL et G. MARKL (2004). Nd-, O-, and H-isotopic evidence for complex, closed-system fluid evolution of the peralkaline Ilímaussaq intrusion, south Greenland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68** : 3379–3395. (Cf. p. 1).
- MARTIN, R. F. (2006). A-type granites of crustal origin ultimately result from open-system fenitization-type reactions in an extensional environment. *Lithos*, **91** : 125–136. (Cf. p. 1).
- MCDADE, P., J. D. BLUNDY et B. J. WOOD (2003). Trace element partitioning between mantle wedge peridotite and hydrous MgO-rich melt. *American Mineralogist*, **88** : 1825–1831. (Cf. p. 82).
- MCDONOUGH, W. F. et S. S. SUN (1995). The composition of the earth. *Chemical Geology*, **120** : 223–253. (Cf. p. 86, 88, 90, 92, 183, 189, 206).
- MELLUSO, L. et V. MORRA (2000). Petrogenesis of late Cenozoic mafic alkaline rocks of the Nosy Be archipelago (northern Madagascar) : relationships with the Comorean magmatism. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **96** : 129–142. (Cf. p. 47).
- MELLUSO, L., V. MORRA, H. RIZIKY, J. VELOSON, M. LUSTRINO, L. DEL GATTO et V. MODESTE (2007). Petrogenesis of a basanite-tephrite-phonolite volcanic suite in the Bobaomby (Cap d'Ambre) peninsula, northern Madagascar. *Journal of African Earth Sciences*, **49** : 29–42. (Cf. p. 44, 45).
- MIGDISOV, A. A. et A. E. WILLIAMS-JONES (2007). An experimental study of the solubility and speciation of neodymium (III) fluoride in F-bearing aqueous solutions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **71** : 3056–3069. (Cf. p. 30).
- (2009). The stability of Zr in F-bearing hydrothermal solutions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **73** : A879–A879. (Cf. p. 30).
- MIGDISOV, A. A., A. E. WILLIAMS-JONES, V. van HINSBERG et S. SALVI (2011). An experimental study of the solubility of baddeleyite (ZrO<sub>2</sub>) in fluoride-bearing solutions at elevated temperature. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **75** : 7426–7434. (Cf. p. 29).
- MILLER, R. R., L. M. HEAMAN et T. C. BIRKETT (1997). U-Pb zircon age of the Strange Lake peralkaline complex : Implications for Mesoproterozoic peralkaline magmatism in north-central Labrador. *Precambrian Research*, **81** : 67–82. (Cf. p. 21).
- MITCHELL, R. H. et R. P. LIFEROVICH (2006). Subsolidus deuteric/hydrothermal alteration of eudialyte in lujavrite from the Pilansberg alkaline complex, South Africa. *Lithos*, **91** : 352–372. (Cf. p. 202).
- NASSIF, G. J. et R. F. MARTIN (1991). The hypersolvus granite-subsolvus granite transition at Strange Lake, Quebec-Labrador. Conference Paper (cf. p. 21).
- NOUGIER, J., J. M. CANTAGREL et J. P. KARCHE (1986). The Comores archipelago in the western Indian Ocean : volcanology, geochronology and geodynamic setting. *Journal of African Earth Sciences*, **5** : 135–144. (Cf. p. 40, 237).
- ORRIS, G. J. et R. I. GRAUCH (2002). Rapport : Rare earth element mines, deposits, and occurrences. Open-file report 02-189. URL : <http://pubs.usgs.gov/of/2002/of02-189/of02-189.pdf> (cf. p. 19).
- PAN, Y. et M. E. FLEET (2002). Compositions of the apatite-group minerals : Substitution mechanisms and controlling factors. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **48** : 13–49. (Cf. p. 94).
- PATERSON, B. et W. STEPHENS (1992). Kinetically induced compositional zoning in titanite : implications for accessory-phase/melt partitioning of trace elements. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **109** : 373–385. (Cf. p. 192).
- PEARSON, R. G. (1963). Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, **85** : 3533–3539. (Cf. p. 29).
- PETERS, S., J. ROIG, R. TUCKER, H. THÉVENIAUT et C. DELOR (2012a). Carte des roches et minéraux industriels de la République de Madagascar à 1/1 000 000. Ministère des Mines, PGRM, Antananarivo, République de Madagascar (cf. p. 2).
- (2012b). Carte des substances métalliques de la République de Madagascar à 1/1 000 000. Ministère des Mines, PGRM, Antananarivo, République de Madagascar (cf. p. 2).
- PETTKE, T., A. AUDÉTAT, U. SCHALTEGGER et C. A. HEINRICH (2005). Magmatic-to-hydrothermal crystallization in the W-Sn mineralized Mole Granite (NSW, Australia) : Part II : Evolving zircon and thorite trace element chemistry. *Chemical Geology*, **220** : 191–213. (Cf. p. 196, 197).

- PFAFF, K., T. WENZEL, J. SCHILLING, M. MARKS et G. MARKL (2010). A fast and easy-to-use approach to cation site assignment for eudialyte-group minerals. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*, **187** : 69–81. (Cf. p. 204).
- RAKOTOVAO, S., R. RAKOTONDRAZAFY, D. BEZIAT, S. SALVI et E. RASOLOMANANA (2009). Pétrologie du complexe alcalin cénozoïque d'Ambohimirahavavy, presqu'île d'Ampasindava, nord-ouest de Madagascar. *Mada-Géo*, **13** : 2–19. (Cf. p. 3).
- Report on critical raw materials for the europe (2014). URL : [http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/crm-report-on-critical-raw-materials\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/crm-report-on-critical-raw-materials_en.pdf) (cf. p. 2, 10, 12).
- RIISHUUS, M. S., D. W. PEATE, C. TEGNER, J. R. WILSON et C. K. BROOKS (2008). Petrogenesis of cogenetic silica-oversaturated and -undersaturated syenites by periodic recharge in a crustally contaminated magma chamber : the Kangerlussuaq intrusion, East Greenland. *Journal of Petrology*, **49** : 493–522. (Cf. p. 239).
- ROCCO, I., M. LUSTRINO, A. ZANETTI, V. MORRA et L. MELLUSO (2013). Petrology of ultramafic xenoliths in Cenozoic alkaline rocks of northern Madagascar (Nosy Be Archipelago). *Journal of South American Earth Sciences*, **41** : 122–139. (Cf. p. 47).
- ROIG, J., R. TUCKER, C. DELOR, S. PETERS et H. THÉVENIAUT (2012). Carte géologique de la République de Madagascar à 1/1 000 000. Ministère des Mines, PGRM, Antananarivo, République de Madagascar (cf. p. 2, 36, 37).
- ROLLINSON, H. (1993). Using geochemical data : evaluation, presentation, interpretation. 384 p. (Cf. p. 7).
- RUDNICK, R. L. et D. M. FOUNTAIN (1995). Nature and composition of the continental crust : A lower crustal perspective. *Reviews of Geophysics*, **33** : 267–309. (Cf. p. 1).
- SALVI, S., F. FONTAN, P. MONCHOUX, A. E. WILLIAMS-JONES et B. MOINE (2000). Hydrothermal mobilization of high field strength elements in alkaline igneous systems : Evidence from the Tamazeght complex (Morocco). *Economic Geology*, **95** : 559–576. (Cf. p. 23, 247).
- SALVI, S. et A. E. WILLIAMS-JONES (1990). The role of hydrothermal processes in the granite-hosted Zr, Y, REE deposit at strange lake, Quebec Labrador - evidence from fluid inclusions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **54** : 2403–2418. (Cf. p. 247).
- (1995). Zirconosilicate phase-relations in the Strange Lake (Lac-Brisson) pluton, Quebec-Labrador, Canada. *American Mineralogist*, **80** : 1031–1040. (Cf. p. 21).
  - (1996). The role of hydrothermal processes in concentrating high-field-strength elements in the Strange Lake peralkaline complex, northeastern Canada. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **60** : 1917–1932. (Cf. p. 99).
  - (2006). Alteration, HFSE mineralization and hydrocarbon formation in peralkaline igneous systems : Insights from the Strange Lake Pluton, Canada. *Lithos*, **91** : 19–34. (Cf. p. 2, 21).
- SCHILLING, J., M. MARKS, T. WENZEL et G. MARKL (2009). Reconstruction of magmatic to subsolidus processes in an agpaïtic system using eudialyte textures and composition : a case study from Tamazeght, Morocco. *The Canadian Mineralogist*, **47** : 351–365. (Cf. p. 202).
- SCHILLING, J., F. Y. WU, C. MCCAMMON, T. WENZEL, M. MARKS, K. PFAFF, D. E. JACOB et G. MARKL (2011). The compositional variability of eudialyte-group minerals. *Mineralogical Magazine*, **75** : 87–115. (Cf. p. 201, 202, 206, 212).
- SCHMITT, A. K., R. EMMERMANN, R. B. TRUMBULL, B. BÜHN et F. HENJES-KUNST (2000). Petrogenesis and  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  geochronology of the Brandberg complex, Namibia : Evidence for a major mantle contribution in metaluminous and peralkaline granites. *Journal of Petrology*, **41** : 1207–1239. (Cf. p. 23, 24).
- SCHMITT, A. K., R. B. TRUMBULL, P. DULSKI et R. EMMERMANN (2002). Zr-Nb-REE mineralization in peralkaline granites from the Amis Complex, Brandberg (Namibia) : Evidence for magmatic pre-enrichment from melt inclusions. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, **97** : 399–413. (Cf. p. 24).
- SHANNON, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, **32** : 751–767. (Cf. p. 94).



- SHEARD, E. R., A. E. WILLIAMS-JONES, M. HEILIGMANN, C. PEDERSON et D. L. TRUEMAN (2012). Controls on the concentration of zirconium, niobium, and the rare earth-elements in the Thor Lake Rare Metal Deposit, Northwest Territories, Canada. *Economic Geology*, **107** : 81–104. (Cf. p. 2, 22, 99).
- SOKOLOVA, E. et F. C. HAWTHORNE (2008). From structure topology to chemical composition. V. Titanium silicates : the crystal chemistry of nacareniobsite-(Ce). *The Canadian Mineralogist*, **46** : 1333–1342. (Cf. p. 210).
- SOMAN, A., T. GEISLER, F. TOMASCHEK, M. GRANGE et J. BERNDT (2010). Alteration of crystalline zircon solid solutions : a case study on zircon from an alkaline pegmatite from Zomba–Malosa, Malawi. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **160** : 909–930. (Cf. p. 194).
- SØRENSEN, H. (1974). The alkaline rocks. (Cf. p. 1, 26).
- (1992). Agpaitic nepheline syenites - a potential source of rare elements. *Applied Geochemistry*, **7** : 417–427. (Cf. p. 1).
  - (1997). The agpaitic rocks - an overview. *Mineralogical Magazine*, **61** : 485–498. (Cf. p. 26, 201).
  - (2001). The Ilímaussaq alkaline complex, South Greenland : status of mineralogical research with new results. *Geology of Greenland survey bulletin*, **190** : 1–23. (Cf. p. 19).
- STEELE-MACINNIS, M., R. BODNAR et J. NADEN (2011). Numerical model to determine the composition of H<sub>2</sub>O–NaCl–CaCl<sub>2</sub> fluid inclusions based on microthermometric and microanalytical data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **75** : 21–40. (Cf. p. 226).
- STEVENSON, R., B. UPTON et A. STEENFELT (1997). Crust-mantle interaction in the evolution of the Ilímaussaq Complex, South Greenland : Nd isotopic studies. *Lithos*, **40** : 189–202. (Cf. p. 20).
- THOMAS, R., P. DAVIDSON et H. BEURLIN (2012). The competing models for the origin and internal evolution of granitic pegmatites in the light of melt and fluid inclusion research. *Mineralogy and Petrology*, **106** : 55–73. (Cf. p. 28, 237).
- TIEPOLO, M., R. OBERTI, A. ZANETTI, R. VANNUCCI et S. F. FOLEY (2007). Trace-element partitioning between amphibole and silicate melt. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **67** : 417–452. (Cf. p. 93, 95).
- TIEPOLO, M., R. VANNUCCI, P. BOTTAZZI, R. OBERTI, A. ZANETTI et S. FOLEY (2000). Partitioning of rare earth elements, Y, Th, U, and Pb between pargasite, kaersutite, and basanite to trachyte melts : Implications for percolated and veined mantle. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **1** : (cf. p. 93).
- TISSERANT, D., R. THUIZAT et J. AGARD (1976). Données géochronologiques sur le complexe de roches alcalines du Tamazeght (Haut Atlas de Midelt, Maroc). *Bureau des recherches géologiques et minière bulletin*, **2** : 279–283. (Cf. p. 23).
- TMR Advanced Rare-Earth Projects Index (2014). URL : <http://www.techmetalsresearch.com/metrics-indices/tmr-advanced-rare-earth-projects-index/> (cf. p. 14).
- TUCKER, R., S. PETERS, J. ROIG, H. THÉVENIAUT et C. DELOR (2012). Notice explicative des cartes géologique et métallogéniques de la République de Madagascar à 1/1 000 000. Ministère des Mines, Antananarivo, République de Madagascar (cf. p. 2, 36, 38).
- UPTON, B., C. EMELEUS, L. HEAMAN, K. GOODENOUGH et A. FINCH (2003). Magmatism of the mid-Proterozoic Gardar Province, South Greenland : chronology, petrogenesis and geological setting. *Lithos*, **68** : 43–65. (Cf. p. 20).
- USGS (2013). Rapport : Mineral commodity summaries. URL : <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/> (cf. p. 2, 13, 18).
- USSING, N. V. (1911). Geology of the country around Julianehaab, Greenland. 376 p. (Cf. p. 26).
- VARD, E. et A. E. WILLIAMS-JONES (1993). A fluid inclusion study of vug minerals in dawsonite-altered phonolite sills, Montreal, Quebec : implications for HFSE mobility. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **113** : 410–423. (Cf. p. 247).
- VAVRA, G., D. GEBAUER, R. SCHMID et W. COMPSTON (1996). Multiple zircon growth and recrystallization during polyphase Late Carboniferous to Triassic metamorphism in granulites of the Ivrea Zone (Southern Alps) : an ion microprobe (SHRIMP) study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **122** : 337–358. (Cf. p. 192).



- VILALVA, F. C. J. et S. R. F. VLACH (2010). Major- and trace-element composition of REE-rich turkestanite from peralkaline granites of the Morro Redondo Complex, Graciosa Province, south Brazil. *Mineralogical Magazine*, **74** : 645–658. (Cf. p. 208).
- VILALVA, F. C. J., S. R. F. VLACH et A. SIMONETTI (2013). Nacaraniobsite-(Ce) and britholite-(Ce) in peralkaline granites from the Morro Redondo complex, Graciosa province, southern Brazil : occurrence and compositional data. *The Canadian Mineralogist*, **51** : 313–332. (Cf. p. 208).
- WALLACE, G. M., J. B. WHALEN et R. F. MARTIN (1990). Agpaitic and miaskitic nepheline syenites of the McGerrigle plutonic complex, Gaspé, Quebec ; an unusual petrological association. *The Canadian Mineralogist*, **28** : 251–266. (Cf. p. 26).
- WATSON, E. et Y. LIANG (1995). A simple model for sector zoning in slowly grown crystals : Implications for growth rate and lattice diffusion, with emphasis on accessory minerals in crustal rocks. *American Mineralogist*, **80** : 1179–1187. (Cf. p. 192).
- WIEDENBECK, M., P. ALLÉ, F. CORFU, W. GRIFFIN, M. MEIER, F. OBERLI, A. VON QUADT, J. RODDICK et W. SPIEGEL (1995). Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses. *Geostandards Newsletter*, **19** : 1–23. (Cf. p. 229).
- WILKE, M., C. SCHMIDT, J. DUBAIL, K. APPEL, M. BORCHERT, K. KVASHNINA et C. E. MANNING (2012). Zircon solubility and zirconium complexation in  $\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \pm \text{Al}_2\text{O}_3$  fluids at high pressure and temperature. *Earth and Planetary Science Letters*, **349** : 15–25. (Cf. p. 29).
- WILLIAMS-JONES, A. E., A. A. MIGDISOV et I. M. SAMSON (2012). Hydrothermal mobilisation of the rare-earth elements - a tale of "Ceria" and "Yttria". *Elements*, **8** : 355–360. (Cf. p. 30).
- WOOD, B. J. et J. D. BLUNDY (1997). A predictive model for rare earth element partitioning between clinopyroxene and anhydrous silicate melt. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **129** : 166–181. (Cf. p. 82, 93).
- WOOD, B. J. et R. TRIGILA (2001). Experimental determination of aluminous clinopyroxene–melt partition coefficients for potassic liquids, with application to the evolution of the Roman province potassic magmas. *Chemical Geology*, **172** : 213–223. (Cf. p. 82).
- WOOD, S. A. (1990). The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium : 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chemical Geology*, **82** : 159–186. (Cf. p. 30).
- (2003). The geochemistry of rare earth elements and yttrium in geothermal waters. In : *Volcanic, geothermal and ore-forming fluids : rulers and witnesses of processes within the earth*, sous la dir. de S. SIMMONS et I. GRAHAM, 133–158 (cf. p. 30).
- (2005). The aqueous geochemistry of zirconium, hafnium, niobium and tantalum. In : *Rare-element geochemistry and mineral deposits*, sous la dir. de R. LINNEN et I. SAMSON. Short course notes 17, 217–268 (cf. p. 29).
- WU, F.-Y., Y.-H. YANG, M. MARKS, Z.-C. LIU, Q. ZHOU, W.-C. GE, J.-S. YANG, Z.-F. ZHAO, R. H. MITCHELL et G. MARKL (2010). In situ U–Pb, Sr, Nd and Hf isotopic analysis of eudialyte by LA-(MC)-ICP-MS. *Chemical Geology*, **273** : 8–34. (Cf. p. 231).
- YANG, W.-B., H.-C. NIU, Q. SHAN, W.-D. SUN, H. ZHANG, N.-B. LI, Y.-H. JIANG et X.-Y. YU (2014). Geochemistry of magmatic and hydrothermal zircon from the highly evolved Baerzhe alkaline granite : implications for Zr–REE–Nb mineralization. *Mineralium Deposita*, **49** : 451–470. (Cf. p. 196, 197).

## **Annexe A.**

### **Liste des minéraux à métaux rares cités dans le manuscrit**

Minéral	Abréviation	Formule
Armstrongite		$\text{CaZrSi}_6\text{O}_{15} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Bastnaésite-(Ce)	bsn	$\text{CeCO}_3\text{F}$
Baddeleyite		$\text{ZrO}_2$
Cancrinite		$(\text{Na}, \text{Ca}, \square)_8(\text{Al}_6\text{Si}_6)\text{O}_{24}(\text{CO}_3, \text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Cassitérite		$\text{SnO}_2$
Catapleïte		$\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Cérianite-(Ce)		$\text{CeO}_2$
Chevkinite-(Ce)	chk	$\text{Ce}_4(\text{Ti}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_5\text{O}_8(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$
Churchite-(Nd)		$\text{NdPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Crandallite		$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$
Ekanite		$\text{Ca}_2\text{ThSi}_8\text{O}_{20}$
Elpidite		$\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Fergusonite-(Y)		$\text{YNbO}_4$
Gadolinite-(Ce)		$\text{Fe}^{2+}\text{Be}_2\text{Ce}_2(\text{SiO}_4)_2\text{O}_2$
Gittinsite		$\text{CaZrSi}_2\text{O}_7$
Loparite		$(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Sr})(\text{Ce}, \text{Th})(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$
Monazite-(Ce)	mnz	$\text{CePO}_4$
Parisite-(Ce)		$\text{CaCe}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$
Pyrochlore	pcl	$(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$
Ramsdellite		$\text{Mn}^{4+}\text{O}_2$
Rhabdophane-(Ce)		$\text{CePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Spessartine		$\text{Mn}^{2+}3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$
Steacyite		$\text{K}_{0.3}(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{ThSi}_8\text{O}_{20}$
Synchisite-(Ce)		$\text{CaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$
Tantalite		$(\text{Fe}^{2+}\text{Mn}^{2+}\text{Mg}^{2+})\text{Ta}_2\text{O}_6$
Thorite		$\text{ThSiO}_4$
Titanite		$\text{CaTiSiO}_5$
Xénotime-(Y)		$\text{YPO}_4$
Zircon	zrn	$\text{ZrSiO}_4$
Minéraux des roches agpaïtiques		
Aenigmatite		$\text{Na}_4(\text{Fe}_{10}^{2+}\text{Ti}_2)\text{O}_4(\text{Si}_{12}\text{O}_{36})$
Astrophyllite		$\text{K}_2\text{NaFe}_7^{2+}\text{Ti}_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2\text{O}_2(\text{OH})_4\text{F}$
Chkalovite		$\text{Na}_2\text{BeSi}_2\text{O}_6$
Dalyite		$\text{K}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$
Eudialyte	eud	$\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl}, \text{OH})_2$
Nacareniobsite-(Ce)	ncr	$\text{Na}_3\text{Ca}_3\text{CeNb}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{OF}_3$
Rinkite		$\text{Na}_2\text{Ca}_4\text{CeTi}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{OF}_3$
Steenstrupine-(Ce)		$\text{Na}_{14}\text{Ce}_6\text{Mn}_2^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{Zr}(\text{PO}_4)_7\text{Si}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Turkestanite		$(\text{K}, \square)(\text{Ca}, \text{Na})_2\text{ThSi}_8\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Villiaumite		$\text{NaF}$

Liste des minéraux cités dans le manuscrit, accompagnés de leur abréviation et de leur formule structurale.

## Annexe B.

# Glossaire des noms de roches peu communs utilisés dans le manuscrit

## Glossaire

**Foyaïte** Terme utilisé pour désigner des syénites à néphéline à texture foyaïtique (=trachytique) donnée par les feldspaths alcalins aplatis. [20](#), [21](#)

**Kakortokite** Nom local pour une variété de syénite à néphéline caractérisée par une texture cumulative prononcée et un litage magmatique avec une répétition de niveaux enrichis en feldspath alcalin, eudialyte et arfvedsonite. [20](#), [27](#)

**Lujavrite** Variété mélanocrate agpaïtique de syénite à néphéline riche en eudialyte, arfvedsonite et ægyrine avec du feldspath perthitique ou microcline et albite séparés. Cette roche est également caractérisée par un litage magmatique prononcé et par l'abondance en minéraux riches en éléments incompatibles tels que les TR, U, Th, Li, etc. [20](#), [21](#), [27](#)

**Melteigite** Membre mélanocrate de la série ijolite, contenant 10 à 30 % de néphéline. [14](#)

**Naujaïte** Nom local donnée à une variété agpaïtique de syénite à néphéline et sodalite caractérisée par une texture pœcilitique à petits cristaux de sodalite en inclusions dans des gros grains de feldspath alcalin, arfvedsonite, ægyrine et eudialyte. Le contenu en sodalite peut dépasser 50 % de la roche. [20](#)

**Sövite** Terme utilisé dans la classification des carbonatites pour la variété grenue de carbonatite à calcite dans laquelle le carbonate le plus abondant est la calcite. [14](#)

**Urtite** Roche plutonique contenant plus de 70 % de néphéline avec de l'augite ægyrinique mais pas de feldspath. [14](#), [21](#)





## **Annexe C.**

**Données complémentaires de l'article  
de la section 5 publié dans le journal  
Lithos**

Sample	AND06	T14		BE07		T45	AM06B	T14	AM11	T108
Rock	T-II nph	T-I nph		alkali basalt		peralkaline	trachyte	nph	qtz afs	PGD
type	syenite	syenite				phonolite		syenite		
Mineral	Ne	Ne	Ne	An	Afs	Kfs	Kfs	Ab	Afs	Ab
				core	rinn	phenocryst	phenocryst	late	phenocryst	late
						microilite	microilite	needle	crystal	phenocryst
wt. %										
SiO <sub>2</sub>	45.48	47.30	45.96	57.92	59.46	64.89	63.94	68.80	66.06	67.84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32.42	32.19	32.43	25.90	23.71	20.58	17.56	19.52	19.60	20.09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.68	0.63	1.59	0.28	0.47	0.12	0.95	0.63	0.21	0.06
CaO	0.00	0.03	0.01	7.68	1.79	1.47	0.00	0.00	0.11	0.18
BaO	-	-	-	-	-	-	-	0.00	0.00	0.01
Na <sub>2</sub> O	16.39	16.89	16.67	6.62	5.90	7.08	0.63	1.81	7.45	11.73
K <sub>2</sub> O	5.81	4.02	5.02	0.93	6.71	5.65	15.70	0.27	7.03	0.21
Total	101.78	101.05	101.68	99.38	98.05	99.78	98.78	101.15	100.46	100.11
<i>Formula based on 32 (nepheline) and 8 (feldspar) oxygen atoms</i>										
Si	8.57	8.84	8.63	2.61	2.75	2.91	3.00	2.98	2.96	2.97
Al	7.20	7.09	7.18	1.38	1.29	1.09	0.97	1.00	1.03	1.04
Fe <sup>3+</sup>	0.24	0.09	0.22	0.01	0.02	0.00	0.03	0.02	0.01	0.00
Ca	0.00	0.01	0.00	0.37	0.09	0.07	0.00	0.00	0.01	0.01
Ba	-	-	-	-	-	-	-	0.00	0.00	0.00
Na	5.99	6.12	6.07	0.58	0.53	0.62	0.06	0.99	0.65	0.99
K	1.40	0.96	1.20	0.05	0.40	0.32	0.94	0.02	0.40	0.01
<i>mol % end-members</i>										
Ne	0.75	0.76	0.76							
Kfs	0.17	0.12	0.15							
Q	0.08	0.11	0.09							
Ab				0.58	0.52	0.61	0.06	0.98	0.61	0.98
An				0.37	0.09	0.07	0.00	0.00	0.00	0.01
Or				0.05	0.39	0.32	0.94	0.02	0.38	0.01

(-) : not analyzed

Supplementary materials Table 1 : Representative compositions (wt.%) of nepheline and feldspars from the AAC.



Sample	AM08	T7	T7	T7
Rock type	qtz afs syenite	PGD	PGD	PGD
Mineral	ferro-ferri- katophorite	fluoro- arfvedsonite	fluoro- arfvedsonite	arfvedsonite
<i>wt. %</i>				
SiO <sub>2</sub>	48.62	49.92	51.33	52.59
TiO <sub>2</sub>	1.30	0.72	0.80	0.69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.41	0.13	0.10	0.21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)	2.45	12.12	10.23	13.27
FeO (c)	32.83	19.81	23.43	21.14
MnO	0.84	1.26	1.11	1.46
MgO	0.69	0.01	0.06	0.00
CaO	4.95	0.26	0.35	0.25
ZnO	0.00	0.26	0.30	0.09
Na <sub>2</sub> O	4.16	9.22	8.55	8.50
K <sub>2</sub> O	1.19	1.67	1.66	0.61
ZrO <sub>2</sub>	0.00	0.62	0.04	0.26
Li <sub>2</sub> O	0.00	0.65	0.70	0.75
F	1.66	2.93	2.47	1.06
Cl	0.12	0.00	0.00	0.00
H <sub>2</sub> O(c)	1.05	0.51	0.75	1.44
O=F,Cl (c)	-0.73	-1.23	-1.04	-0.45
Total	100.56	98.84	100.84	101.88
<i>Formulae based on 24 (O,OH,F,Cl)</i>				
Si	7.78	7.93	8.00	8.00
Ti	0.16	0.09	0.09	0.08
IV Al	0.22	0.02	0.00	0.00
V Al	0.05	0.00	0.02	0.04
Fe <sup>3+</sup>	0.29	1.45	1.20	1.52
Fe <sup>2+</sup>	4.40	2.63	3.05	2.69
Mn <sup>2+</sup>	0.11	0.17	0.15	0.19
Mg	0.17	0.00	0.01	0.00
Ca	0.85	0.04	0.06	0.04
Zn	0.00	0.03	0.03	0.01
Na	1.29	2.84	2.58	2.51
K	0.24	0.34	0.33	0.12
Zr	0.00	0.05	0.00	0.02
Li	0.00	0.42	0.44	0.46
OH	1.13	0.53	0.79	1.49
F	0.84	1.47	1.22	0.51
Cl	0.03	0.00	0.00	0.00

(c) : calculated ; b.d. : below detection ; (-) : not analyzed.

Supplementary materials Table 2 : Representative compositions (wt.%) of amphibole from the AAC.

Sample Rock type Mineral	AMJ09 camptonite	BE07 alkali basalt				AMA09 alkali basalt			
		Di	Di core	Di inner rim	Di outer rim	Di microlite	Aug core	Di rim	Di microlite
<i>wt. %</i>									
SiO <sub>2</sub>	44.99	50.77	52.42	46.42	45.97	46.18	52.83	46.18	46.57
TiO <sub>2</sub>	2.98	1.11	0.67	2.74	2.19	2.41	0.39	2.41	2.36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.00	4.28	2.77	7.34	7.35	7.77	3.15	7.77	7.08
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.14	1.22	0.01	0.01	0.02	0.30	0.02	0.02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)*	4.51	1.78	0.03	2.20	5.35	4.53	2.07	4.53	4.91
FeO (c)*	4.85	4.02	3.73	6.47	3.31	4.17	2.88	4.17	3.35
MnO	0.10	0.15	0.20	0.20	0.15	0.19	0.15	0.19	0.11
MgO	10.92	14.42	16.32	11.75	11.98	12.01	16.78	12.01	13.08
CaO	22.11	23.02	22.83	22.10	23.01	22.93	21.67	22.93	22.88
Na <sub>2</sub> O	0.81	0.50	0.22	0.44	0.57	0.49	0.60	0.49	0.36
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	100.29	100.19	100.41	99.67	99.89	100.70	100.82	100.70	100.72
<i>Formulae based on 4 cations and 6 oxygens</i>									
Si	1.68	1.87	1.91	1.75	1.72	1.72	1.91	1.72	1.72
Ti	0.08	0.03	0.02	0.08	0.06	0.07	0.01	0.07	0.07
IVAl	0.32	0.13	0.09	0.26	0.28	0.28	0.09	0.28	0.28
VIAl	0.08	0.05	0.03	0.07	0.05	0.06	0.05	0.06	0.03
Cr	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Fe <sup>3+</sup>	0.13	0.05	0.00	0.06	0.15	0.13	0.06	0.13	0.14
Fe <sup>2+</sup>	0.15	0.12	0.11	0.20	0.10	0.13	0.09	0.13	0.10
Mn	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
Mg	0.61	0.79	0.89	0.66	0.67	0.67	0.90	0.67	0.72
Ca	0.89	0.91	0.89	0.89	0.92	0.91	0.84	0.91	0.91
Na	0.06	0.04	0.02	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03
Zr	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(c)\* : calculated FeO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents are based on microprobe analyses assuming stoichiometry ;  
 (-) : not analyzed

Supplementary materials Table 3 : Representative compositions (wt. %) of clinopyroxene from the AAC.



Supplementary materials Table 3 : Representative compositions (wt.%) of clinopyroxene from the AAC.

Sample Rock type Mineral	T45 peralkaline phonolite			AM115 T-1 nph syenite	AM116 T-1 nph syenite	T114 PGD	T7 PGD		
	Di	Hd	Aeg	Hd	Agt	Aeg	Aeg	Aeg	Aeg
	Cpx-I	Cpx-II	Cpx-III	Cpx-I	Cpx-II	Cpx-III			
<hr/>									
<i>wt. %</i>									
SiO <sub>2</sub>	49.06	48.48	52.48	49.57	49.58	51.85	52.63	52.41	52.35
TiO <sub>2</sub>	0.60	0.44	2.15	0.21	0.00	0.01	0.32	0.79	0.42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.80	1.21	1.06	0.96	0.34	0.51	0.23	0.09	0.39
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)*	5.18	7.69	26.79	3.87	15.21	24.91	33.21	29.88	32.06
FeO (c)*	4.33	15.91	3.64	15.62	13.31	0.80	0.04	2.59	0.00
MnO	0.36	1.44	0.18	0.99	1.61	1.98	0.32	0.18	0.46
MgO	12.02	3.32	0.10	6.82	0.17	0.17	0.04	0.04	0.00
CaO	22.95	19.10	0.69	21.34	10.34	1.64	0.17	1.33	0.05
Na <sub>2</sub> O	0.79	2.29	12.88	0.72	6.83	12.96	13.50	12.74	14.08
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	0.00	1.49	5.68	0.00	0.38	1.01
Total	100.09	99.88	99.97	100.11	98.88	100.51	100.46	100.43	100.91
<i>Formulae based on 4 cations and 6 oxygens</i>									
Si	1.83	1.93	2.01	1.94	2.00	2.00	2.01	2.01	2.00
Ti	0.06	0.01	0.06	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01
IV Al	0.17	0.06	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
V Al	0.05	0.00	0.05	0.00	0.02	0.02	0.01	0.00	0.01
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe <sup>3+</sup>	0.15	0.23	0.77	0.11	0.46	0.72	0.95	0.86	0.92
Fe <sup>2+</sup>	0.14	0.53	0.12	0.51	0.45	0.03	0.00	0.08	0.00
Mn	0.01	0.05	0.01	0.03	0.06	0.06	0.01	0.01	0.02
Mg	0.67	0.20	0.01	0.40	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
Ca	0.92	0.82	0.03	0.90	0.45	0.07	0.01	0.06	0.00
Na	0.06	0.18	0.96	0.05	0.53	0.97	1.00	0.95	1.04
Zr	-	-	-	0.00	0.03	0.11	0.00	0.01	0.02
<hr/>									

(c)\* : calculated FeO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents are based on microprobe analyses assuming stoichiometry ;  
(-) : not analyzed

Sample	AMA09	TA14	AMJ09	AMJ09	BE07	T14	T15
Rock type	alkali basalt ol	T-I nph syenite ol	camptonite ilm	camptonite mag	alkali basalt mag	T-I nph syenite mag	T-II nph syenite mag
Mineral texture							
<i>wt. %</i>							
SiO <sub>2</sub>	40.18	30.23	-	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.00	46.81	15.25	21.89	10.75	7.60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.87	7.05	3.39	0.32	0.18
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.05	-	-	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)	-	-	16.67	32.37	21.95	47.79	53.42
FeO (c)	13.28	59.33	28.68	38.20	49.44	39.49	33.94
MnO	0.24	6.73	0.31	0.48	1.08	1.59	3.46
MgO	45.94	3.01	7.36	4.77	0.66	0.00	0.15
CaO	0.29	0.44	-	-	-	-	-
NiO	0.15	0.01	-	-	-	-	-
ZnO	-	-	0.00	0.00	0.00	0.22	0.27
Total	100.12	99.80	100.71	98.12	98.41	100.16	99.03
<i>Formula based on 4 oxygen atoms for olivine and 3 (2) cations and 4 (3) oxygens for mag (ilm)</i>							
Si	1.00	1.00	-	-	-	-	-
Ti	0.00	0.00	0.84	0.41	0.61	0.31	0.22
Al	0.00	0.00	0.02	0.30	0.15	0.01	0.01
Cr	0.00	0.00	-	-	-	-	-
Fe <sup>3+</sup>	-	-	0.30	0.87	0.61	1.36	1.55
Fe <sup>2+</sup>	0.28	1.64	0.57	1.14	1.54	1.25	1.09
Mn	0.01	0.19	0.01	0.01	0.03	0.05	0.11
Mg	1.71	0.15	0.26	0.25	0.04	0.00	0.01
Ca	0.01	0.02	-	-	-	-	-
Ni	0.00	0.00	-	-	-	-	-
Zn	-	-	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
<i>mol % end-members</i>							
Fa	0.14	0.92					
Fo	0.86	0.08					
Usp				0.49	0.67	0.31	0.22
Mag				0.51	0.33	0.69	0.78
Ilm			0.84				
Hem			0.16				

(c)\* : calculated FeO and Fe2O3 contents are based on microprobe analyses assuming stoichiometry;  
 (-) :not analyzed.

Supplementary materials Table 4 : Representative compositions (wt.%) of olivine and Fe-Ti oxides from the AAC.

Supplementary materials Table 4 : Representative compositions (wt.%) of olivine and Fe-Ti oxides from the AAC.

Sample	AMJ09	AMJ14	AMJ09	AMJ09	AMJ09	AMJ34
Rock type	qtz afs	afs	qtz afs	qtz afs	qtz afs	PGD
type	syenite	syenite	syenite	syenite	syenite	
Mineral	ilm	ilm	mag	ilm	mag	mag
texture	not exs.	exs.	calc.	exs.	calc.	
wt. %						
SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub>	51.36	50.90	9.82	21.16	50.81	6.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.03	0.15	0.11	0.01	0.37
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)*	2.16	3.57	50.07	27.54	3.54	56.73
FeO (c)*	44.52	42.27	39.52	49.00	42.72	36.39
MnO	1.65	3.43	0.70	1.46	2.88	0.38
MgO	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
CaO	-	-	-	-	-	-
NiO	-	-	-	-	-	-
ZnO	0.00	0.02	0.07	0.06	0.06	0.16
Total	99.72	100.24	100.34	99.34	100.04	100.21
<i>Formula based on 4 oxygen atoms for olivine and 3 (2) cations and 4 (3) oxygens for mag (ilm)</i>						
Si	-	-	-	-	-	-
Ti	0.98	0.97	0.28	0.60	0.97	0.18
Al	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02
Cr	-	-	-	-	-	-
Fe <sup>3+</sup>	0.04	0.07	1.43	0.79	0.06	1.63
Fe <sup>2+</sup>	0.94	0.89	1.26	1.56	0.91	1.16
Mn	0.04	0.07	0.02	0.05	0.01	0.03
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	-	-	-	-	-	-
Ni	-	-	-	-	-	-
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<i>mol % end-members</i>						
Fa						
Fo						
Usp			0.28	0.61		0.18
Mag			0.72	0.39		0.82
Ilm	0.98	0.97			0.97	
Hem	0.02	0.03			0.03	

(c)\* : calculated FeO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents are based on microprobe analyses assuming stoichiometry ;  
 (-) :not analyzed.

Sample Rock type	T14 T-I nph syenite	AM09 qtz afs syenite	AM11 qtz afs syenite		
<i>wt %</i>					
SiO <sub>2</sub>	35.94	35.32	35.75	34.28	34.97
TiO <sub>2</sub>	3.00	1.59	1.55	4.07	3.11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.81	8.93	9.59	11.44	11.22
FeO	30.93	39.29	38.31	37.04	36.94
MnO	0.98	0.79	0.61	0.48	0.62
MgO	5.41	1.10	1.14	0.14	0.15
K <sub>2</sub> O	8.51	8.54	8.53	9.15	9.04
F	0.97	0.44	0.23	0.12	0.12
Cl	0.01	0.51	0.64	0.00	0.00
H <sub>2</sub> O(c)	3.21	3.20	3.29	3.55	3.55
O=F	0.41	0.19	0.10	0.05	0.05
O=Cl	0.00	0.12	0.14	0.00	0.00
Total	99.18	100.02	99.88	100.32	99.77
<i>Formula based on 24 (O, OH, F, Cl)</i>					
Si	5.88	5.99	6.02	5.69	5.81
Ti	0.37	0.20	0.20	0.51	0.39
Al	1.89	1.78	1.90	2.24	2.20
Fe <sup>2+</sup>	4.23	5.57	5.40	5.14	5.14
Mn	0.14	0.11	0.09	0.07	0.09
Mg	1.32	0.28	0.29	0.04	0.04
K	1.78	1.85	1.83	1.94	1.92
F	0.50	0.24	0.13	0.06	0.06
Cl	0.00	0.15	0.18	0.00	0.00
OH	3.50	3.62	3.69	3.94	3.94
Mg-number	24	5	5	1	1

(c) : calculated

Supplementary materials Table 5 : Representative compositions (wt.%) of micas from the AAC.

Sample Rock type	AMJ09 camptonite	AMA09 alkali basalt	BE07 alkali basalt	AM42 hawaite	AMO06A mugearite	T9a peralkaline phonolite	T9b peralkaline phonolite	T44 peralkaline phonolite	T46 trachyte	AN02 trachyte	AMO06B trachyte	T93 trachyte
<i>wt. %</i>												
SiO <sub>2</sub>	42.30	47.20	47.80	47.00	48.20	56.58	58.62	54.52	63.80	64.40	58.80	61.70
TiO <sub>2</sub>	3.94	1.42	1.94	3.78	2.55	0.18	0.16	0.26	0.10	0.44	1.01	0.47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.25	13.00	12.80	14.95	14.05	18.66	19.43	19.78	17.65	15.10	15.70	14.55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.35	10.25	9.14	13.35	11.75	5.97	5.43	3.92	2.09	7.98	6.39	6.64
MnO	0.13	0.17	0.29	0.33	0.15	0.23	0.23	0.22	0.03	0.11	0.13	0.21
MgO	5.25	7.54	5.92	4.80	2.59	0.18	0.18	0.21	0.01	0.22	0.55	0.33
CaO	8.67	10.25	11.80	9.26	8.05	1.00	1.08	0.88	0.09	2.20	3.16	1.47
Na <sub>2</sub> O	2.35	3.98	2.24	3.44	4.50	10.56	9.88	10.18	7.31	6.03	4.93	6.05
K <sub>2</sub> O	2.46	1.57	2.29	1.94	2.12	4.68	3.84	4.17	4.40	3.82	4.38	4.50
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.65	0.31	0.37	1.10	1.03	0.03	0.03	0.01	0.02	0.05	0.32	0.07
LOI	6.85	3.41	6.40	1.89	5.84	-	-	-	3.12	0.40	5.22	2.58
Total	100.20	99.10	100.99	101.84	100.83	98.06	98.89	94.15	98.62	100.75	100.59	98.57
P.I.	0.43	0.63	0.48	0.52	0.69	1.20	1.05	1.07	0.95	0.93	0.82	1.02
<i>ppm</i>												
F	1350	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Li	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	64	92	120	267	92	203	199	296	201	241	153	277
Cs	8.90	47.60	41.50	27.50	1.69	1.84	1.85	5.82	0.54	1.43	2.88	1.62
Sr	888	553	646	1290	424	1	8	40	21	55	167	12
Ba	751	590	788	1105	831	3	18	62	14	156	521	24
La	61.70	33.70	71.20	83.50	69.80	112.92	86.39	90.95	76.72	156.50	98.90	143.79
Ce	119.00	57.80	115.00	155.00	129.00	153.74	140.19	118.27	162.55	251.00	172.00	246.75
Pr	14.70	6.36	12.35	19.30	14.55	16.91	13.62	9.44	16.60	25.80	17.70	24.87
Nd	57.60	24.40	45.90	72.00	56.30	55.35	43.76	25.73	52.15	87.60	61.90	83.25
Sm	10.80	4.70	7.99	13.90	10.20	9.08	7.22	3.79	9.65	15.15	10.40	13.80
Eu	3.09	1.48	2.37	4.09	3.18	0.40	0.22	0.64	0.62	0.78	1.52	0.63
Gd	8.45	4.49	7.30	11.95	8.54	7.09	5.84	3.07	8.57	13.15	8.50	9.99
Tb	1.16	0.69	1.06	1.66	1.23	1.20	0.95	0.59	1.86	2.23	1.27	1.58
Dy	6.20	3.98	5.73	8.50	6.50	7.75	6.00	4.23	14.57	12.80	7.12	9.22
Ho	1.14	0.82	1.16	1.54	1.29	1.65	1.25	1.00	3.29	2.71	1.52	1.84
Er	2.81	2.18	2.97	3.84	3.30	4.78	3.65	3.39	10.88	7.43	3.94	5.43
Tm	0.38	0.30	0.39	0.51	0.41	0.71	0.60	0.57	1.76	1.10	0.57	0.88
Yb	2.29	1.85	2.19	2.76	2.47	4.88	4.27	3.96	11.95	6.77	3.51	6.19
Lu	0.34	0.28	0.33	0.38	0.38	0.76	0.69	0.56	1.84	1.04	0.56	0.95
Y	31.50	21.50	33.20	43.80	33.20	46.59	34.35	31.96	98.17	73.50	37.30	54.89
Zr	329.0	131.0	219.0	210.0	212.0	792.9	767.4	422.9	2387.2	660.0	407.0	299.2
Hf	8.0	3.4	5.6	5.4	5.3	17.7	17.5	12.3	51.2	16.9	10.1	12.1
Nb	91.0	45.5	80.2	63.2	63.5	163.9	184.3	205.1	439.2	186.0	89.3	175.8
Ta	5.5	2.6	4.5	4.1	3.8	10.6	10.3	8.9	26.4	10.6	5.2	9.9
Th	8.34	5.59	9.30	4.37	9.51	16.98	16.91	37.39	107.91	38.90	21.30	24.40

Supplementary materials Table 6 : Representative major and trace-element compositions of the different rock types from the AAC. P.I. is the peralkaline index. Normative minerals have been calculated using the SINCLAS software (Verma et al., 2002).

Sample Rock type	AMJ09 camptonite	AMA09 alkali basalt	BE07 alkali basalt	AM42 hawaite	AMO6A mugearite	T9a peralkaline phonolite	T9b peralkaline phonolite	T44 peralkaline phonolite	T46 trachyte	AN02 trachyte	AMO6B trachyte	T93 trachyte
U	1.78	1.27	2.04	1.13	1.89	4.16	5.23	9.68	21.89	7.56	3.96	7.95
V	377	290	245	300	220	17	22	24	26	b.d.	66	19
Cr	40	230	450	b.d.	10	9	17	24	9	b.d.	10	14
Co	36	41	35	30	24	1	2	3	1	3	7	2
Ni	38	108	86	b.d.	4	11	13	13	23	b.d.	2	15
Cu	51	142	94	54	19	108	66	62	95	25	8	259
Zn	187	80	459	56	113	104	133	173	422	83	89	232
Ga	24	17	19	23	21	36	40	34	39	36	26	29
As	4	1	11	8	0	-	-	-	-	1	b.d.	-
W	1	2	3	6	2	-	-	-	-	4	4	-
Mo	1	2	3	3	4	-	-	-	-	2	3	-
Sn	3	1	2	2	3	10	7	4	18	34	3	17
Pb	4	6	6	9	13	8	13	39	73	4	13	13
<i>Normative minerals calculated with SINCLAS software.</i>												
Q	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.31	10.49	7.73	6.97
Or	15.71	9.76	14.40	11.57	13.29	28.27	23.00	26.25	27.26	22.58	27.23	27.79
Ab	19.73	21.48	20.16	29.37	38.12	30.51	46.94	34.68	64.83	51.04	43.89	52.03
An	25.72	13.65	19.27	19.80	12.60	0.00	0.00	0.00	0.33	2.85	8.18	0.00
Lc	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ne	0.96	7.56	0.00	0.00	1.23	22.19	17.71	26.46	0.00	0.00	0.00	0.00
C	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.78	0.00	0.00	0.00
Ac	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	10.92	4.52	7.11	0.00	0.00	0.00	1.29
Wo	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
En	10.20	23.92	25.45	11.69	11.93	0.50	0.81	0.73	0.00	1.18	2.78	1.85
Fs	2.75	6.24	6.91	3.82	6.52	3.77	3.78	3.22	0.00	4.06	2.27	4.19
Di	12.95	30.16	32.36	15.51	18.45	4.27	4.60	3.95	0.00	5.94	5.05	6.07
Hym	0.00	0.00	1.19	0.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.15	0.00
Hyf	0.00	0.00	0.37	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.41	0.00	0.14	0.00
Hy	0.00	0.00	1.56	1.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.44	0.00	0.30	0.00
Fo	6.59	6.08	1.89	4.11	0.92	0.16	0.06	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00
Fa	2.25	2.00	0.65	1.70	0.64	1.53	0.34	0.84	0.00	0.00	0.00	0.00
Ol	8.84	8.08	2.54	5.81	1.56	1.69	0.40	0.99	0.00	0.00	0.00	0.00
Mt	6.38	5.72	4.88	7.05	7.10	0.00	2.47	0.00	1.81	6.14	4.83	4.73
He	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Il	8.09	2.84	3.92	7.24	5.14	0.34	0.31	0.52	0.20	0.84	2.02	0.93
Ap	1.63	0.76	0.91	2.57	2.53	0.06	0.06	0.04	0.05	0.12	0.78	0.17
Zr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Th	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sph	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pyr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Chr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Supplementary materials Table 6 : Representative major and trace-element compositions of the different rock types from the AAC. P.I. is the peralkaline index. Normative minerals have been calculated using the SINCLAS software (Verma et al., 2002).



Sample Rock type	AMJ09 camptonite	AMA09 alkali basalt	BE07 alkali basalt	AM42 hawaite	AMO06A mugearite	T9a peralkaline phonolite	T9b peralkaline phonolite	T44 peralkaline phonolite	T46 trachyte	AN02 trachyte	AMO06B trachyte	T93 trachyte
Ks	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ns	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.73	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Ru	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Per	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cs	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Kp	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

(-) : not analyzed ; b.d. : below detection

Supplementary materials Table 6 : Representative major and trace-element compositions of the different rock types from the AAC. P.I. is the peralkaline index. Normative minerals have been calculated using the SINC/LAS software (Verma et al., 2002).

Sample	AM11B	AND06	T14	R9	AM15	AM16	AM17	AMJ13	AM07	T86	AM101	AM13
Rock type	trachyte	T-II nph syenite	T-I nph syenite	T-I nph syenite	T-I nph syenite	T-I nph syenite	T-I nph syenite	afs syenite	qtz afs syenite	qtz afs syenite	qtz afs syenite	PGD
<i>wt. %</i>												
SiO <sub>2</sub>	60.90	57.20	59.60	60.00	60.49	61.60	59.70	63.23	64.50	61.00	67.20	67.44
TiO <sub>2</sub>	0.46	0.13	0.29	0.28	0.19	0.28	0.13	0.23	0.16	0.37	0.25	0.37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.80	20.10	17.30	17.45	18.41	17.90	18.65	17.41	15.75	15.30	12.85	7.94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.88	5.42	5.37	5.56	3.73	4.62	4.81	3.96	6.11	6.09	7.70	12.75
MnO	0.15	0.18	0.26	0.24	0.13	0.18	0.21	0.11	0.07	0.17	0.16	0.24
MgO	0.23	0.17	0.32	0.34	0.30	0.26	0.12	0.12	0.06	0.51	0.10	0.12
CaO	2.30	0.80	1.49	1.53	1.81	1.24	0.98	0.78	0.36	1.10	0.75	0.52
Na <sub>2</sub> O	5.96	8.43	6.89	7.01	7.03	7.22	7.71	6.65	5.79	4.01	5.37	5.17
K <sub>2</sub> O	4.59	4.68	5.44	5.48	6.07	5.83	5.57	6.27	5.10	5.64	4.81	4.02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	0.04	0.06	0.07	0.05	0.07	0.03	0.03	0.01	0.08	0.02	0.01
LOI	4.44	2.90	1.65	1.77	2.41	1.08	2.54	1.33	1.30	4.70	1.14	1.21
Total	100.77	100.05	98.67	99.73	100.62	100.28	100.45	100.12	99.21	98.97	100.35	99.79
P.I.	1.00	0.94	1.00	1.00	0.98	1.02	1.00	1.02	0.96	0.83	1.09	1.62
<i>ppm</i>												
F	2140	-	-	2770	-	1800	1390	-	-	-	1890	-
Cl	-	-	-	-	2	-	17	2	-	-	-	3
Li	2	-	-	29	-	25	-	-	-	-	4	-
Rb	275	193	220	237	165	213	241	168	228	257	374	377
Cs	6.99	2.98	8.81	9.78	3.21	5.32	6.36	4.34	7.60	1.20	4.36	2.04
Sr	41	7	43	55	66	44	11	4	5	13	20	20
Ba	18	4	167	196	67	134	19	13	12	40	33	13
La	112.50	133.50	189.00	179.50	67.80	108.00	123.00	35.53	37.90	77.31	208.00	113.20
Ce	206.00	130.50	330.00	313.00	121.40	197.50	222.00	65.42	64.50	123.10	413.00	199.90
Pr	23.00	21.70	31.90	32.30	12.92	21.40	23.80	7.16	7.45	12.89	41.80	22.16
Nd	77.50	68.90	93.50	102.00	42.53	70.30	75.60	24.82	23.40	43.46	133.00	63.82
Sm	13.75	11.60	17.95	17.00	7.33	11.75	12.55	4.38	4.22	7.36	23.20	11.34
Eu	0.54	0.46	0.92	0.80	0.49	0.68	0.41	0.46	0.24	0.81	0.74	0.41
Gd	11.05	11.45	15.75	13.95	5.97	9.15	9.55	3.50	3.77	5.45	19.45	9.90
Tb	1.77	1.94	2.31	2.34	0.96	1.50	1.57	0.54	0.68	0.81	3.14	1.66
Dy	10.65	11.25	13.35	14.50	5.57	8.86	9.52	3.18	4.29	4.72	18.60	10.32
Ho	2.18	2.25	2.50	3.05	1.08	1.79	1.91	0.62	0.91	0.92	4.01	2.14
Er	6.11	6.18	7.16	8.54	3.14	5.02	5.39	1.78	2.94	2.70	11.35	6.76
Tm	0.89	0.84	1.19	1.26	0.48	0.74	0.81	0.28	0.50	0.39	1.73	1.18
Yb	6.13	5.26	7.38	8.22	3.39	4.99	5.68	2.01	3.57	2.56	11.25	9.52
Lu	0.95	0.82	1.12	1.22	0.54	0.76	0.90	0.33	0.61	0.40	1.86	1.68
Y	63.50	74.30	68.70	89.50	31.57	51.10	54.80	17.08	23.50	29.24	111.50	62.41
Zr	589.0	405.0	970.0	1170.0	501.1	664.0	846.0	191.1	293.0	361.4	1240.0	1021.0
Hf	14.6	10.3	22.0	25.9	9.7	14.6	19.2	4.3	7.7	7.2	32.3	22.6
Nb	150.5	120.5	269.0	287.0	124.3	163.0	193.5	38.2	61.4	99.2	252.0	250.0
Ta	9.4	7.3	15.5	18.1	7.6	10.0	12.6	2.8	4.3	4.9	18.9	12.5
Th	34.80	12.80	46.00	54.10	15.45	31.90	37.40	7.71	14.95	16.10	59.20	42.42

Supplementary materials Table 6 : Representative major and trace-element compositions of the different rock types from the AAC. P.I. is the peralkaline index. Normative minerals have been calculated using the SINCAS software (Verma et al., 2002).

Sample Rock type	AM111B trachyte	AND06 T-II nph syenite	T14 T-I nph syenite	R9 T-I nph syenite	AM115 T-I nph syenite	AM116 T-I nph syenite	AM117 T-I nph syenite	AMJ13 afs syenite	AM07 qtz afs syenite	T86 qtz afs syenite	AM101 qtz afs syenite	AM13 PGD
U	7.99	2.42	9.03	10.95	3.55	6.27	7.67	1.43	2.78	3.29	13.45	8.83
V	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	1	b.d.	b.d.	1	b.d.	19	b.d.	7
Cr	10	b.d.	10	10	31	10	10	66	10	12	30	291
Co	1	b.d.	2	1	11	2	2	1	b.d.	4	1	1
Ni	b.d.	b.d.	5	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	14	2	b.d.
Cu	1	3	5	4	b.d.	3	2	b.d.	51	49	20	b.d.
Zn	114	104	240	185	85	119	137	62	80	173	209	389
Ga	34	38	34	36	30	33	35	34	39	25	48	41
As	2	1	5	9	3	5	4	2	212	-	3	b.d.
W	2	3	6	4	4	3	3	6	3	-	11	22
Mo	3	4	9	8	7	5	5	5	1	-	3	18
Sn	8	4	10	12	4	6	8	2	9	4	28	14
Pb	b.d.	9	29	29	15	14	21	10	33	9	34	75
<i>Normative minerals calculated with SINCLAS software.</i>												
Q	5.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	10.00	13.06	16.56	24.19
Or	28.25	28.54	33.22	33.14	36.59	34.80	33.69	37.54	30.87	35.47	28.75	24.27
Ab	52.53	47.19	51.34	50.85	46.39	50.31	48.31	54.39	50.18	36.11	39.77	18.82
An	0.08	3.28	0.21	0.00	0.79	0.00	0.00	0.00	1.77	5.25	0.00	0.00
Lc	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ne	0.00	14.31	4.82	5.30	7.71	5.36	9.82	0.57	0.00	0.00	0.00	0.00
C	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.84	0.00	0.00
Ac	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	1.32	0.28	1.44	0.00	0.00	5.46	19.92
Wo	2.40	0.00	0.75	0.86	1.88	0.65	0.56	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00
En	1.29	0.12	1.78	1.87	1.64	1.41	0.66	0.67	0.00	0.00	0.23	0.08
Fs	3.57	0.35	2.61	2.54	1.27	2.12	2.31	1.80	0.00	0.00	2.97	2.20
Di	7.26	0.47	5.14	5.26	4.80	4.18	3.53	2.81	0.00	0.00	3.21	2.28
Hym	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	1.35	0.14	0.26
Hyf	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.60	2.17	2.11	8.77
Hy	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.75	3.52	2.25	9.03
Fo	0.00	0.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fa	0.00	0.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ol	0.00	1.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mt	5.52	4.65	4.55	4.68	3.23	3.34	4.05	2.74	5.03	4.81	3.48	0.00
He	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Il	0.91	0.25	0.57	0.54	0.37	0.54	0.25	0.44	0.31	0.75	0.48	0.72
Ap	0.14	0.10	0.14	0.17	0.12	0.16	0.07	0.07	0.02	0.20	0.05	0.02
Zr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Th	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sph	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pyr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Chr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Supplementary materials Table 6 : Representative major and trace-element compositions of the different rock types from the AAC. P.I. is the peralkaline index. Normative minerals have been calculated using the SINCLAS software (Verma et al., 2002).

Sample	AM111B	AND06	T14	R9	AM115	AM116	AM117	AMJ13	AM07	T86	AM101	AM13
Rock type	trachyte	T-II nph	T-I nph	T-I nph	T-I nph	T-I nph	T-I nph	afs	qtz afs	qtz afs	qtz afs	PGD
		syenite	syenite	syenite	syenite	syenite	syenite	syenite	syenite	syenite	syenite	
Ks	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ns	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.74
Ru	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Per	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cs	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Kp	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
(-) : not analyzed ; b.d. : below detection												

Supplementary materials Table 6 : Representative major and trace-element compositions of the different rock types from the AAC. P.I. is the peralkaline index. Normative minerals have been calculated using the SINCLAS software (Verma et al., 2002).

Sample Rock type	AM134 PGD	AM104 PGD	AM106 PGD	AM107 PGD	AM30 pegmatitic PGD	AM50 pegmatitic PGD	AM113A pegmatitic PGD	AND05A pitchstone	AND05B pitchstone
<i>wt. %</i>									
SiO <sub>2</sub>	73.44	67.40	72.80	73.50	69.20	72.30	72.25	70.00	69.50
TiO <sub>2</sub>	0.17	0.37	0.29	0.25	0.33	0.24	0.33	0.08	0.08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.74	8.87	8.77	8.22	4.70	7.04	5.22	11.60	11.55
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.89	13.70	8.52	8.31	13.95	6.92	10.99	1.58	1.50
MnO	0.09	0.26	0.16	0.20	0.34	0.13	0.27	0.03	0.04
MgO	0.01	0.06	0.04	0.18	0.04	0.06	0.07	0.06	0.10
CaO	0.24	0.70	0.49	0.45	0.45	0.29	0.47	0.60	0.75
Na <sub>2</sub> O	3.51	4.67	3.73	4.05	5.70	3.65	3.37	2.92	3.26
K <sub>2</sub> O	3.77	4.56	4.19	4.00	2.34	3.80	2.54	4.36	3.97
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01	0.07	0.01	0.01
LOI	0.44	0.57	0.74	1.08	1.19	3.70	0.76	8.68	9.42
Total	99.35	101.20	99.75	100.25	98.25	98.14	96.33	99.92	100.18
P.I.	1.27	1.42	1.22	1.34	2.53	1.44	1.59	0.82	0.84
<i>ppm</i>									
F	-	4920	2630	2070	410	740	-	670	1160
Cl	3	-	-	-	b.d.	b.d.	4	670	400
Li	-	10	6	5	80	70	-	-	-
Rb	583	332	378	838	270	919	674	430	280
Cs	1.63	1.18	2.89	6.73	1.25	7.47	5.10	21.90	13.40
Sr	10	11	17	9	30	34	30	32	20
Ba	28	17	76	26	82	653	60	47	34
La	489.00	84.80	270.00	142.50	735.00	1205.00	676.70	58.20	104.50
Ce	568.40	167.00	480.00	277.00	1405.00	1870.00	1340.00	113.50	126.50
Pr	54.16	17.80	49.50	28.60	153.00	217.00	122.40	13.20	22.20
Nd	147.30	57.30	155.00	88.80	486.00	732.00	361.90	43.50	74.60
Sm	20.17	8.34	26.20	15.35	91.10	139.50	71.09	9.54	14.45
Eu	0.51	0.21	0.82	0.52	3.14	4.44	2.03	0.24	0.24
Gd	16.78	5.54	22.00	12.80	76.40	113.50	67.97	9.75	13.80
Tb	2.23	0.74	3.45	2.41	14.65	21.80	13.05	1.81	2.28
Dy	11.75	4.54	21.50	18.00	92.90	137.00	87.90	11.70	13.30
Ho	2.28	1.04	4.44	4.58	20.20	29.80	19.04	2.67	2.77
Er	6.79	3.67	12.85	15.35	63.70	90.90	58.21	8.36	7.93
Tm	1.06	0.76	1.97	2.50	10.15	13.80	9.15	1.27	1.13
Yb	7.87	7.26	12.70	17.15	62.50	81.60	60.39	7.68	6.39
Lu	1.36	1.53	1.98	2.81	8.85	10.90	8.62	1.19	0.90
Y	79.02	28.30	122.50	113.50	503.00	768.00	489.90	88.90	84.80
Zr	1750.0	207.0	1760.0	8240.0	17400.0	21900.0	22230.0	155.0	155.0
Hf	39.8	5.7	47.4	183.5	462.0	531.0	480.3	6.7	6.7
Nb	276.2	101.5	316.0	233.0	629.0	1660.0	1776.0	54.1	54.1
Ta	20.0	2.4	24.5	20.4	96.5	188.5	226.7	5.4	5.4
Th	31.32	4.10	79.10	68.50	79.10	108.50	104.40	35.30	35.00

Supplementary materials Table 6 : Representative major and trace-element compositions of the different rock types from the AAC. P.I. is the peralkaline index. Normative minerals have been calculated using the SINCLAS software (Verma et al., 2002).

Sample	AM34	AM104	AM106	AM107	AM30	AM50	AM113A	AND05A	AND05B
Rock type	PGD	PGD	PGD	PGD	pegmatitic PGD	pegmatitic PGD	pegmatitic PGD	pitchstone	pitchstone
U	18.76	0.84	18.45	32.70	41.80	112.00	169.70	6.89	6.82
V	7	b.d.	b.d.	9	b.d.	b.d.	7	b.d.	b.d.
Cr	361	30	20	30	10	10	302	b.d.	b.d.
Co	1	b.d.	2	1	1	2	2	b.d.	1
Ni	5	b.d.	b.d.	1	b.d.	b.d.	6	b.d.	b.d.
Cu	5	2	3	1	10	9	65	2	2
Zn	214	374	262	431	462	328	585	55	58
Ga	44	39	37	46	33	50	44	23	23
As	b.d.	3	2	3	2	3	2	2	2
W	25	1	3	1	6	6	29	6	5
Mo	20	3	2	2	b.d.	b.d.	21	4	4
Sn	74	5	24	97	119	188	168	8	8
Pb	17	3	8	23	25	782	409	34	32
<i>Normative minerals calculated with SINCLAS software.</i>									
Q	38.59	22.16	34.83	34.69	35.88	41.17	44.13	38.08	36.78
Or	22.66	26.95	25.11	23.93	14.35	23.86	15.78	28.27	25.87
Ab	19.11	20.24	22.09	20.26	11.57	16.00	13.40	27.10	30.42
An	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.19	4.03
Lc	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ne	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.11	0.61
Ac	9.71	16.99	8.74	12.71	21.41	10.88	14.61	0.00	0.00
Wo	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
En	0.00	0.05	0.04	0.15	0.02	0.04	0.04	0.00	0.00
Fs	0.77	2.80	2.03	1.79	1.98	1.25	1.73	0.00	0.00
Di	0.78	2.86	2.08	1.94	2.00	1.29	1.76	0.00	0.00
Hym	0.02	0.13	0.08	0.39	0.10	0.14	0.16	0.16	0.27
Hyf	6.09	7.87	4.29	5.49	10.72	5.11	8.66	0.64	0.64
Hy	6.11	8.00	4.37	5.88	10.82	5.25	8.81	0.81	0.92
Fo	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fa	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ol	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mt	2.60	2.01	2.18	0.09	0.00	0.00	0.00	1.25	1.19
He	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Il	0.33	0.70	0.56	0.48	0.65	0.48	0.66	0.17	0.17
Ap	0.12	0.09	0.05	0.02	0.02	0.03	0.17	0.03	0.03
Zr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Th	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sph	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Pyr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Chr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Supplementary materials Table 6 : Representative major and trace-element compositions of the different rock types from the AAC. P.I. is the peralkaline index. Normative minerals have been calculated using the SINCLAS software (Verma et al., 2002).



Sample Rock type	AM34 PGD	AM104 PGD	AM106 PGD	AM107 PGD	AM30 pegmatitic PGD	AM50 pegmatitic PGD	AM113A pegmatitic PGD	AND05A pitchstone	AND05B pitchstone
Ks	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ns	0.00	0.00	0.00	0.00	3.30	1.04	0.00	0.00	0.00
Ru	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Per	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cs	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Kp	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
(-) : not analyzed ; b.d. : below detection									

Supplementary materials Table 6 : Representative major and trace-element compositions of the different rock types from the AAC. P.I. is the peralkaline index. Normative minerals have been calculated using the SINCLAS software (Verma et al., 2002).

sample/ Analysis number	2 sigma error		2 sigma error		Rho	Apparent 206Pb/238U age $\pm$ 2 sigma error (Ma)
	207Pb/235U	207Pb/235U	206Pb/238U	206Pb/238U		
T14/01	0.05386	0.00399	0.004150	0.000199	0.65	26.7 $\pm$ 1.3 Ma
T14/02	0.05757	0.00961	0.004050	0.000272	0.40	26.1 $\pm$ 1.7 Ma
T14/03	0.04079	0.00810	0.003540	0.000238	0.34	22.8 $\pm$ 1.5 Ma
T14/04	0.07068	0.00614	0.004200	0.000224	0.61	27.0 $\pm$ 1.4 Ma
T14/05	0.10731	0.01587	0.004290	0.000302	0.48	27.6 $\pm$ 1.9 Ma
T14/06	0.07102	0.01149	0.004150	0.000300	0.45	26.7 $\pm$ 1.9 Ma
T14/07	0.04707	0.00487	0.003900	0.000218	0.54	25.1 $\pm$ 1.4 Ma
T14/08	0.04411	0.00616	0.004000	0.000245	0.44	25.7 $\pm$ 1.6 Ma
T14/09	0.03113	0.00287	0.003880	0.000172	0.48	25.0 $\pm$ 1.1 Ma
T14/10	0.02988	0.00573	0.004050	0.000221	0.28	26.1 $\pm$ 1.4 Ma
T14/11	0.19672	0.01563	0.005060	0.000288	0.72	32.5 $\pm$ 1.8 Ma
T14/12	0.09313	0.00945	0.004680	0.000257	0.54	30.0 $\pm$ 1.6 Ma
T14/13	0.05154	0.00823	0.003760	0.000241	0.40	24.2 $\pm$ 1.6 Ma
T14/14	0.10487	0.01400	0.004110	0.000300	0.55	26.4 $\pm$ 1.9 Ma
T14/15	0.02849	0.00204	0.003940	0.000173	0.61	25.3 $\pm$ 1.1 Ma
T14/16-1	0.05077	0.00777	0.003970	0.000245	0.40	25.5 $\pm$ 1.6 Ma
T14/16-2	0.07476	0.01393	0.004010	0.000326	0.44	25.8 $\pm$ 2.1 Ma
T14/17-1	0.03025	0.00379	0.003810	0.000192	0.40	24.5 $\pm$ 1.2 Ma
T14/17-2	0.03546	0.00442	0.003940	0.000195	0.40	25.3 $\pm$ 1.3 Ma
T14/18-1	0.05363	0.01427	0.003960	0.000381	0.36	25.5 $\pm$ 2.4 Ma
T14/18-2	0.17459	0.02142	0.005050	0.000367	0.59	32.5 $\pm$ 2.4 Ma
T108/1	0.09429	0.00808	0.004180	0.000241	0.67	26.9 $\pm$ 1.5 Ma
T108/2	0.11152	0.00891	0.005140	0.000288	0.70	33.1 $\pm$ 1.9 Ma
T108/3	0.16540	0.01463	0.004920	0.000305	0.70	31.6 $\pm$ 2.0 Ma
T108/4-1	0.13129	0.01256	0.004840	0.000303	0.65	31.1 $\pm$ 1.9 Ma
T108/4-2	0.06640	0.00582	0.004080	0.000238	0.67	26.2 $\pm$ 1.5 Ma
T108/5-1	0.03660	0.00410	0.003940	0.000213	0.48	25.4 $\pm$ 1.4 Ma
T108/5-2	0.04860	0.00470	0.004210	0.000220	0.54	27.1 $\pm$ 1.4 Ma
T108/6-1	0.05961	0.00631	0.004410	0.000247	0.53	28.3 $\pm$ 1.6 Ma
T108/6-2	0.12468	0.01446	0.004260	0.000315	0.64	27.4 $\pm$ 2.0 Ma
T108/7-1	0.06184	0.00755	0.005090	0.000309	0.50	32.7 $\pm$ 2.0 Ma
T108/7-2	0.04511	0.01160	0.004970	0.000381	0.30	32.0 $\pm$ 2.5 Ma
T108/8	0.05042	0.00986	0.004320	0.000316	0.37	27.8 $\pm$ 2.0 Ma
T108/9	0.20918	0.01700	0.005040	0.000332	0.81	32.4 $\pm$ 2.1 Ma
T52/1	0.04376	0.00627	0.00396	0.000259	0.456	25.5 $\pm$ 1.7 Ma
T52/2	0.03291	0.00252	0.00380	0.000188	0.647	24.4 $\pm$ 1.2 Ma
T52/3	0.02910	0.00196	0.00378	0.000188	0.736	24.3 $\pm$ 1.2 Ma
T52/4-1	0.04896	0.00682	0.00382	0.000256	0.481	24.6 $\pm$ 1.6 Ma
T52/4-2	0.03862	0.00866	0.00380	0.000280	0.329	24.4 $\pm$ 1.8 Ma
T52/5-1	0.02888	0.00247	0.00365	0.000184	0.589	23.5 $\pm$ 1.2 Ma
T52/5-2	0.05808	0.00388	0.00406	0.000216	0.796	26.1 $\pm$ 1.4 Ma
T52/6	0.04389	0.00321	0.00381	0.000189	0.677	24.5 $\pm$ 1.2 Ma
T52/7	0.03336	0.00261	0.00375	0.000187	0.637	24.1 $\pm$ 1.2 Ma
T52/8	0.03290	0.00222	0.00359	0.000182	0.752	23.1 $\pm$ 1.2 Ma
T52/9-1	0.16386	0.01122	0.00496	0.000261	0.770	31.9 $\pm$ 1.7 Ma
T52/9-2	0.03630	0.00399	0.00373	0.000207	0.505	24.0 $\pm$ 1.3 Ma
T52/10	0.03007	0.00396	0.00375	0.000207	0.420	24.1 $\pm$ 1.3 Ma
T52/11	0.02951	0.00240	0.00371	0.000186	0.615	23.9 $\pm$ 1.2 Ma
T52/12	0.03789	0.00256	0.00396	0.000193	0.723	25.5 $\pm$ 1.2 Ma
T52/13-1	0.05622	0.01023	0.00412	0.000287	0.383	26.5 $\pm$ 1.8 Ma
T52/13-2	0.05686	0.00789	0.00448	0.000271	0.436	28.8 $\pm$ 1.7 Ma
T52/14	0.06294	0.00614	0.00413	0.000239	0.594	26.6 $\pm$ 1.5 Ma
T52/15	0.02919	0.00229	0.00370	0.000185	0.638	23.8 $\pm$ 1.2 Ma
T52/16	0.03078	0.00246	0.00394	0.000173	0.548	25.3 $\pm$ 1.1 Ma
T52/17	0.04283	0.00478	0.00363	0.000189	0.466	23.4 $\pm$ 1.2 Ma
T52/18	0.07467	0.00841	0.00432	0.000226	0.464	27.8 $\pm$ 1.5 Ma

Supplementary materials Table 7 : Zircon U-Pb data from samples of the Ambohimirava-havavy and Manongarivo complexes obtained by in situ Laser Ablation ICP-MS.

Samples	Rock type	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Rb/Sr	<sup>87</sup> Rb/ <sup>86</sup> Sr	( <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr) <sub>m</sub>	2σ	( <sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr) <sub>i</sub>	
AMJ09	camptonite	64	888	0.07	0.20	0.704502	± 8	0.704430	
BE07	alkali basalt	120	646	0.19	0.52	0.705336	± 8	0.705151	
AMAO9	alkali basalt	92	553	0.17	0.47	0.705695	± 14	0.705529	
AND06	T-II nph syenite	193	7	27.57	77.68	0.733742	± 10	0.706160	
AM115	T-I nph syenite	165	66	2.49	7.01	0.710999	± 9	0.708511	
AMJ13	als syenite	168	4	42.00	118.51	0.748458	± 21	0.706381	
AM07	qtz als syenite	228	5	45.60	128.76	0.756394	± 13	0.710674	
AM13	PGD	359	16	22.02	62.09	0.739691	± 16	0.717645	
AM34	PGD	583	10	57.38	162.32	0.774378	± 16	0.716744	
AM113A	pegmatitic PGD	674	30	22.47	63.39	0.748392	± 13	0.725884	
Samples	Rock type	Nd (ppm)	Sm (ppm)	Sm/Nd	<sup>147</sup> Sm/ <sup>144</sup> Nd	( <sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd) <sub>m</sub>	2σ	( <sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd) <sub>i</sub>	εNd(25Ma)
AMJ09	camptonite	58	11	0.19	0.11	0.512698	± 7	0.512679	1.80
BE07	alkali basalt	46	8	0.17	0.11	0.512720	± 9	0.512703	2.23
AMAO9	alkali basalt	24	5	0.21	0.13	0.512729	± 10	0.512708	2.40
AND06	T-II nph syenite	69	12	0.17	0.11	0.512704	± 7	0.512687	1.91
AM115	T-I nph syenite	43	7	0.16	0.10	0.512615	± 13	0.512599	0.18
AMJ13	als syenite	25	4	0.16	0.10	0.512554	± 9	0.512538	-1.01
AM07	qtz als syenite	23	4	0.17	0.11	0.512528	± 15	0.512511	-1.52
AM13	PGD	74	11	0.15	0.09	0.512579	± 5	0.512564	-0.52
AM34	PGD	147	20	0.14	0.08	0.512568	± 9	0.512555	-0.74
AM113A	pegmatitic PGD	362	71	0.20	0.12	0.512559	± 7	0.512540	-0.91

Note : m :measured ; i : initial.

Supplementary materials Table 8 : Sr and Nd isotopic data for the AAC. Age correction for  $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ ,  $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_i$ ,  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  is 25 Ma.

## **Annexe D.**

### **Données d'éléments en trace des amphiboles, clinopyroxènes, zircons et eudialytes**

Ech.	AM46	AM46	AM46	AM46	AM110	AM110	AM110	AM110	AM110	AM110	AM110	AM110	AM110	AN04A1	AN04A1	AN04A1	AN04A1
Analyse	Amp-1	Amp-2	Amp-3	Amp-4	Amp-1	Amp-2	Amp-3	Amp-4	Amp-5	Amp-6	Amp-1	Amp-2	Amp-3	Amp-4			
La	2.1	2.1	2.3	1.8	24.3	20.2	25.4	25.3	18.1	18.9	26.7	29.3	42.2	38.7			
Ce	4.1	5.1	3.9	3.4	51.8	46.3	56.9	56.7	41.6	43.9	96.3	102.0	147.5	124.0			
Pr	0.6	0.7	0.6	0.5	6.2	5.8	6.9	6.8	5.0	5.3	16.3	16.9	24.5	20.3			
Nd	1.8	2.4	1.8	1.6	20.9	20.5	23.9	23.8	17.4	18.4	74.6	76.0	109.4	88.6			
Sm	0.3	0.4	0.3	0.3	3.0	3.6	3.9	3.8	2.7	3.0	25.7	26.7	41.0	27.7			
Eu	0.01	0.01	0.01	0.01	0.09	0.11	0.10	0.11	0.08	0.09	0.80	0.84	1.28	0.78			
Gd	0.2	0.3	0.3	0.2	2.1	2.7	2.8	2.6	2.1	2.2	24.3	25.8	42.0	25.0			
Tb	0.06	0.09	0.05	0.07	0.37	0.51	0.51	0.47	0.41	0.42	4.28	4.75	7.88	4.50			
Dy	0.7	1.1	0.7	0.7	3.1	4.2	4.4	4.0	3.5	3.6	26.7	30.7	49.3	30.7			
Ho	0.3	0.5	0.4	0.3	1.1	1.3	1.3	1.3	1.2	1.1	6.4	7.4	11.0	8.0			
Er	2.1	3.5	3.7	2.5	6.1	6.4	7.0	6.7	6.0	5.8	29.0	34.7	48.0	39.4			
Tm	0.7	1.0	1.4	1.0	1.7	1.7	1.8	1.8	1.6	1.6	7.8	9.8	13.1	11.0			
Yb	8.5	12.4	18.0	14.6	20.4	18.7	20.0	19.6	18.0	17.8	92.6	117.8	159.6	129.7			
Lu	2.0	2.9	4.2	3.8	4.4	4.0	4.3	4.3	3.9	3.9	18.7	23.8	32.1	25.7			
Rb	94	94	74	75	34	35	34	33	37	37	100	112	107	102			
Ba	0.28	0.24	0.30	0.55	0.62	0.48	0.59	0.64	0.50	0.50	1.88	2.17	3.82	4.90			
Th	0.004	0.059	0.514	0.175	0.002	0.028	0.050	0.243	0.013	0.027	0.278	0.356	1.193	1.089			
U	0.002	0.001	0.082	0.030	0.003	0.035	0.052	0.050	0.013	0.028	0.006	0.011	0.043	0.081			
Nb	241	175	217	223	298	230	290	271	232	232	432	429	511	493			
Ta	6.6	2.5	2.0	1.9	4.6	2.9	4.3	4.0	3.1	3.0	8.7	10.1	14.0	13.4			
Pb	2.9	2.8	2.7	5.0	3.0	3.6	3.8	4.8	3.1	3.9	26.8	29.9	44.1	39.6			
Sr	7.0	8.8	6.4	6.1	18.6	16.6	19.3	19.2	16.6	16.7	32.1	33.3	38.9	31.3			
Zr	1418	1029	2542	1328	503	401	479	455	395	401	1583	1448	1336	1262			
Hf	94	79	125	57	39	12	19	20	12	11	101	81	91	93			
Ti	4694	4620	4545	4686	6023	6981	6575	6468	7098	7314	5546	6013	7137	6738			
Sn	66	30	54	48	19	10	12	11	10	11	219	223	262	292			
Li	4983	4976	5128	5161	664	607	667	978	658	665	1432	1401	1382	1450			
Y	6	10	9	7	26	32	34	31	27	28	197	228	332	241			
Sc	4.1	3.3	6.6	3.9	2.1	1.9	2.1	2.0	1.8	2.0	4.0	3.8	3.6	3.6			
V	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.			
Co	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.			
Zn	1760	1714	2185	2229	927	943	990	1010	938	958	6196	6090	5023	5038			

n.a. : non analysé

Éléments en trace analysés par LA-ICP-MS dans les amphiboles des roches sursaturées

Ech.	AN04A2	AN04A2	AN04A2	AN04A2	AN04A2	AN04A2	EU02	EU02	EU02	EU02	EU02	EU02
Analyse	Amp-5	Amp-6	Amp-7	Amp-8	Amp-9	Amp-9	AmpIC6-2	AmpIC6-3	AmpIC6-4	AmpIC6-5	AmpIC6-6	AmpIC6-6
La	109.1	94.2	153.6	43.7	57.1	57.1	32.3	33.6	71.9	18.6	24.7	24.7
Ce	199.8	189.2	279.9	102.8	124.5	124.5	50.5	49.3	112.9	31.2	41.4	41.4
Pr	27.4	23.9	35.7	12.9	15.1	15.1	4.2	4.4	9.6	2.6	3.5	3.5
Nd	93.7	84.1	128.9	46.7	53.6	53.6	13.5	13.3	29.2	8.4	11.5	11.5
Sm	22.3	21.9	31.5	12.3	14.5	14.5	2.0	2.1	3.9	1.3	1.7	1.7
Eu	0.72	0.71	0.98	0.44	0.49	0.49	0.04	0.07	0.10	0.03	0.04	0.04
Gd	20.3	21.7	32.1	13.2	14.8	14.8	2.9	2.8	5.7	1.8	2.3	2.3
Tb	4.21	4.59	6.32	2.87	3.23	3.23	0.32	0.31	0.39	0.23	0.22	0.22
Dy	31.2	34.4	45.1	23.4	25.4	25.4	1.5	1.6	1.8	1.2	1.2	1.2
Ho	7.9	8.9	10.7	6.5	6.9	6.9	0.3	0.4	0.3	0.3	0.2	0.2
Er	41.5	45.0	48.8	38.0	39.9	39.9	1.0	1.2	1.0	1.0	0.8	0.8
Tm	14.2	14.7	15.2	14.1	14.5	14.5	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
Yb	182.6	187.0	194.1	190.9	187.9	187.9	2.2	2.4	2.0	2.4	1.9	1.9
Lu	31.2	32.7	34.2	34.2	32.8	32.8	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4
Rb	132	97	87	76	115	115	202	97	567	226	102	102
Ba	4.49	3.84	4.83	1.44	2.73	2.73	8.82	2.56	24.66	2.27	3.30	3.30
Th	114.343	46.337	38.103	10.385	13.585	13.585	1.491	1.733	2.303	0.807	1.401	1.401
U	1.602	3.958	1.139	2.680	0.075	0.075	13.397	11.177	10.696	20.167	7.737	7.737
Nb	626	679	591	677	490	490	71	61	80	112	59	59
Ta	15.5	15.9	14.3	19.6	7.4	7.4	0.5	0.3	0.6	0.5	0.3	0.3
Pb	36.1	31.0	30.1	15.3	27.7	27.7	0.5	1.3	1.2	0.6	0.8	0.8
Sr	20.9	24.1	26.7	20.9	27.2	27.2	7.2	3.8	3.9	2.0	3.1	3.1
Zr	610	2375	396	1752	672	672	280	184	592	149	485	485
Hf	24	77	22	57	69	69	10	6	19	5	18	18
Ti	7792	8461	8652	9147	8740	8740	1960	1796	3029	1556	3112	3112
Sn	111	157	121	117	137	137	61	62	121	60	54	54
Li	1422	1458	1519	1551	1256	1256	5724	5825	5343	5474	5149	5149
Y	311	351	408	266	279	279	13	13	13	10	9	9
Sc	6.2	11.0	6.0	9.1	36.3	36.3	56.5	39.1	27.7	23.2	44.1	44.1
V	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	199	141	204	96	361	361
Co	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	33	33	28	29	27	27
Zn	3372	3217	3296	3180	3167	3167	3838	3765	3686	3728	4065	4065

n.a. : non analysé

## Éléments en trace analysés par LA-ICP-MS dans les amphiboles des roches sursaturées



Ech. Analyse Type	R9 AmpC5-1 Has	R9 AmpC2-1 Has	R9 AmpC4-1 Has	R9 AmpC2-2 Has	R9 AmpC7-2 Kat 1	R9 AmpC6-4 Kat 1	R9 AmpC6-2 Kat 1	R9 AmpC6-1 Kat 1	R9 AmpC5-3 Kat 1	R9 AmpC4-2 Kat 1	R9 AmpC5-2 Kat 1	R9 AmpC7-1 Kat 1	R9 AmpC1-1 Kat 2	R9 AmpC1-2 Kat 2
La	305.3	280.4	275.0	240.8	145.5	146.9	162.6	159.8	141.5	122.3	151.8	125.4	184.1	163.7
Ce	717.7	632.5	640.4	554.6	330.8	349.8	397.7	384.4	319.2	260.0	342.9	278.5	377.3	324.4
Pr	96.3	76.7	85.6	64.3	40.4	41.3	47.0	45.7	38.9	31.2	41.5	34.1	42.4	35.8
Nd	360.7	267.5	324.9	229.0	142.4	143.4	164.7	161.2	138.6	110.7	146.8	120.5	140.8	118.5
Sm	63.8	46.1	60.5	40.5	23.5	23.7	27.2	26.1	22.9	18.1	24.1	20.6	20.8	17.6
Eu	1.11	1.35	1.05	1.17	0.70	0.69	0.79	0.75	0.70	0.64	0.73	0.60	0.65	0.52
Gd	51.3	52.9	67.5	46.4	26.3	20.3	22.0	21.4	18.6	22.5	19.8	21.2	25.8	22.2
Tb	6.92	5.53	6.95	4.80	2.58	2.26	2.51	2.54	2.27	1.96	2.36	2.20	2.20	1.91
Dy	35.2	27.5	33.1	23.5	12.2	11.5	12.4	12.6	11.3	9.2	11.7	10.6	11.0	9.9
Ho	6.2	4.9	5.7	4.3	2.3	2.1	2.3	2.3	2.1	1.7	2.2	2.2	2.4	2.4
Er	15.3	12.9	15.0	11.8	7.0	6.7	7.1	7.4	6.4	5.8	6.7	7.4	9.9	10.5
Tm	2.1	1.9	2.1	1.6	1.3	1.2	1.3	1.4	1.2	1.1	1.3	1.5	2.2	2.5
Yb	16.5	15.9	16.7	14.8	12.4	12.0	13.4	14.2	12.5	11.3	12.5	15.2	23.8	27.0
Lu	2.8	2.8	2.9	2.6	2.4	2.3	2.5	2.7	2.4	2.2	2.4	3.0	4.6	4.9
Rb	13	14	15	25	28	27	28	29	26	27	26	30	37	37
Ba	5.78	7.86	4.34	7.23	6.63	5.14	5.02	4.47	5.30	5.40	4.78	4.46	2.15	2.66
Th	0.467	0.441	0.552	0.622	0.322	0.407	0.101	0.127	0.369	0.322	0.180	0.274	0.209	0.314
U	0.145	0.142	0.143	0.163	0.085	0.074	0.079	0.089	0.079	0.082	0.073	0.110	0.115	0.148
Nb	1275	879	1020	944	1022	1027	1088	1102	1052	825	1062	918	1167	1162
Ta	45.0	29.9	34.3	32.8	39.3	38.7	38.8	41.1	40.5	33.1	41.0	36.7	69.2	82.9
Pb	1.4	1.6	1.8	1.8	3.0	3.0	2.9	3.0	2.5	3.2	2.7	3.1	4.3	4.3
Sr	7.0	9.2	6.2	8.4	12.6	12.1	12.2	12.2	11.6	11.7	11.8	12.1	14.0	15.3
Zr	1661	1859	1476	1684	2228	2085	2247	2448	2185	2078	2291	2642	9376	12297
Hf	46	52	37	42	56	54	56	60	59	53	60	65	255	320
Ti	15530	12144	11060	11505	8141	8255	9273	9265	8040	8586	7990	8745	6259	6764
Sn	5	9	10	10	16	17	17	19	15	18	17	22	41	72
Li	40	47	49	48	84	80	94	94	79	91	80	154	161	173
Y	141	116	131	98	48	46	47	48	44	37	45	45	53	52
Sc	32.6	34.4	30.9	31.9	36.4	38.5	41.9	32.9	29.0	30.7	27.6	21.3	28.1	32.3
V	20	16	10	14	13	8	14	14	10	11	9	11	1	2
Co	14	14	14	14	10	10	12	12	10	11	11	9	9	7
Zn	370	447	486	499	658	636	616	629	563	685	569	669	682	721

Éléments en trace analysés par LA-ICP-MS dans les amphiboles des roches sous-saturées

Ech. Analyse	R9		R9		R9	
	AmpC7-3	Arf 1	AmpC3-2	Arf 2	AmpC3-1	AmpC4-3
Type	Arf 1	Arf 1	Arf 1	Arf 2	Arf 2	Arf 2
La	46.5	44.2	46.2	78.0		
Ce	88.5	77.9	84.6	158.6		
Pr	10.5	8.9	9.8	19.2		
Nd	35.0	29.7	31.5	67.7		
Sm	4.4	3.8	4.5	10.8		
Eu	0.13	0.10	0.13	0.31		
Gd	6.0	5.0	5.9	13.3		
Tb	0.50	0.49	0.72	1.21		
Dy	3.6	4.3	6.0	7.5		
Ho	1.4	1.9	2.1	2.3		
Er	9.3	13.7	11.2	11.3		
Tm	2.9	4.6	2.8	2.8		
Yb	38.5	57.6	29.1	30.0		
Lu	8.9	12.1	5.2	5.4		
Rb	41	45	45	36		
Ba	0.56	0.60	1.32	0.90		
Th	0.337	0.402	1.126	0.073		
U	0.027	0.073	0.105	0.070		
Nb	549	437	2478	1262		
Ta	24.4	45.3	114.5	73.2		
Pb	3.1	3.3	3.4	3.5		
Sr	13.0	12.2	12.1	11.8		
Zr	15352	18418	5103	4598		
Hf	353	387	112	111		
Ti	2979	2806	7136	6920		
Sn	62	65	38	56		
Li	457	491	371	254		
Y	32	44	47	50		
Sc	36.4	41.3	14.1	14.4		
V	1	1	0	2		
Co	5	4	3	5		
Zn	759	671	755	745		

Éléments en trace analysés par LA-ICP-MS dans les amphiboles des roches sous-saturées

Ech. Analyse	AM46	AM46	AM46	AM50B	AM50B	AM50B	AM50B	AM50B	AM50B	AM50B	AM50B	AM50B	AM50B	AM50B	AM50B	AM50B	AM114
	Cpx-1	Cpx-2	Cpx-3	AegC1-1	AegC1-2	AegC1-3	AegC1-4	AegC1-5	AegC1-6	AegC2-1	AegC2-2	AegC2-3	AegC2-4	AegC7-1			
La	8.8	9.1	9.4	15.4	17.6	15.8	19.4	11.0	15.3	20.4	17.2	17.6	18.7	12.1			
Ce	24.4	25.9	34.2	56.9	63.8	56.8	70.5	32.2	49.2	74.9	61.9	63.3	71.1	45.2			
Pr	4.6	4.8	6.2	9.8	11.0	9.8	11.9	4.8	7.5	12.9	10.5	10.7	11.2	7.9			
Nd	17.6	20.3	29.4	51.0	56.1	49.9	61.4	21.9	34.5	67.0	53.3	55.0	57.2	38.5			
Sm	2.4	3.5	6.9	10.6	11.6	10.6	12.7	4.0	6.3	13.8	10.9	11.2	11.8	8.5			
Eu	0.05	0.07	0.18	0.26	0.29	s.l.d.	0.30	s.l.d.	s.l.d.	0.35	0.26	0.27	0.32	0.19			
Gd	1.3	2.2	5.2	6.6	7.2	6.8	7.9	2.6	3.8	8.8	6.8	7.0	7.5	6.5			
Tb	0.15	0.28	0.80	0.77	0.82	0.81	0.91	0.29	0.44	1.00	0.77	0.80	0.89	0.94			
Dy	0.7	1.4	4.6	4.8	5.5	5.0	5.9	2.0	2.9	6.2	5.0	5.2	5.6	4.5			
Ho	0.1	0.3	1.0	1.0	1.1	1.0	1.2	0.4	0.5	1.2	1.0	1.0	1.1	1.1			
Er	0.5	1.1	3.9	5.6	6.2	5.6	6.5	2.1	2.7	6.4	5.5	5.7	6.0	5.8			
Tm	0.1	0.3	1.1	1.5	1.7	1.5	1.7	0.6	0.7	1.7	1.5	1.5	1.6	1.9			
Yb	1.9	3.7	13.8	21.7	24.6	22.5	25.4	11.7	12.2	24.6	21.8	22.8	22.9	26.0			
Lu	0.5	0.9	3.2	4.8	5.4	5.0	5.4	3.4	3.2	5.5	4.9	5.0	5.0	6.0			
Rb	0.1	0.1	0.0	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.			
Ba	0.25	0.12	0.24	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.			
Th	0.157	0.079	0.035	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.			
Nb	0.009	0.002	0.010	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	0.002			
U	0.9	0.5	0.5	1.7	1.7	3.2	2.5	2.2	1.1	1.7	1.6	1.5	1.6	1.8			
Ta	0.3	0.3	0.2	3.9	5.0	3.2	4.8	3.1	1.2	3.3	2.6	3.1	3.6	5.3			
Pb	1.23	1.01	0.97	1.08	0.59	0.92	0.99	34.76	1.88	s.l.d.	s.l.d.	2.43	147.07	0.09			
Sr	4.7	5.3	5.2	7.5	8.4	7.5	8.7	5.1	7.0	9.2	8.4	8.4	8.5	5.8			
Zr	3640	4026	4100	10747	11727	10255	11304	6091	5630	10289	11074	11499	11714	9690			
Hf	242	279	183	427	466	411	455	168	183	401	414	446	469	405			
Ti	3443	3442	3455	7309	7309	7309	7309	7309	7309	7309	7309	7309	7309	7280			
Sn	552	575	306	1538	1586	1506	1636	535	574	1509	1335	1427	1501	1676			
Li	386	381	362	110	107	115	115	97	155	128	123	121	122	156			
Y	2	5	17	19	21	20	22	7	10	22	19	19	21	20			
Sc	9	10	10	8	8	8	8	6	8	8	8	8	8	20			
V	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	0.1			
Co	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	0.3			
Zn	191	188	184	286	279	298	292	232	298	312	300	297	294	304			

s.l.d. : sous la limite de détection

# Éléments en trace analysés par LA-ICP-MS dans les clinopyroxènes des roches sursaturées

Ech. Analyse	AM114 AegC7-2	AM114 AegC7-3	AM114 AegC4-1	AM114 AegC4-2	AM114 AegC7-4	AM108B CpxC1	AM108B CpxC2-1	AM108B CpxC2-2	AM108B CpxC4-1	AM108B CpxC4-2	AM108B CpxC4-3	AM108B CpxC3-1	AM108B CpxC3-2
La	9.4	12.7	4.4	7.3	7.9	48.6	73.0	44.3	35.8	49.7	32.7	45.2	41.7
Ce	35.7	47.3	16.5	23.9	30.1	138.0	205.5	128.1	106.6	145.5	97.6	139.1	129.4
Pr	6.4	8.4	3.2	4.2	4.8	23.3	34.3	22.0	17.3	23.4	15.9	22.9	21.1
Nd	31.4	41.8	15.9	20.6	23.6	113.7	165.1	110.6	82.2	112.4	76.1	110.1	100.5
Sm	7.4	9.3	3.6	4.3	5.2	25.7	36.6	26.0	17.5	27.3	16.4	25.2	22.6
Eu	0.18	0.22	0.09	0.09	0.13	0.70	0.99	0.76	0.47	0.83	0.44	0.69	0.61
Gd	5.4	6.8	2.7	3.5	4.2	21.1	30.0	20.4	13.8	22.9	13.4	20.4	18.2
Tb	0.82	0.96	0.36	0.48	0.82	3.31	4.67	3.39	2.10	4.48	1.98	3.16	2.78
Dy	4.3	4.7	2.1	2.3	6.1	17.0	23.1	17.2	10.5	27.2	10.4	16.3	14.0
Ho	1.1	1.1	0.7	0.6	1.9	3.1	4.2	3.2	1.9	5.4	1.9	2.9	2.6
Er	6.3	5.7	4.1	3.7	9.0	9.3	12.2	10.3	6.0	16.0	6.0	8.7	7.9
Tm	2.0	1.9	1.4	1.3	2.3	1.9	2.4	2.1	1.3	2.8	1.3	1.7	1.6
Yb	27.3	26.0	20.2	18.0	25.1	20.3	25.1	23.7	14.4	26.1	14.6	18.9	17.2
Lu	6.3	6.0	4.9	4.6	5.0	4.5	5.5	5.2	3.4	5.1	3.3	4.2	3.9
Rb	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	0.8	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	0.2	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>
Ba	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	0.11	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	0.36	<i>s.l.d.</i>	0.03
Th	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	0.159	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	0.063	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	0.125
U	0.002	0.001	0.003	0.003	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	<i>s.l.d.</i>	0.007
Nb	1.9	1.6	1.0	7.2	<i>s.l.d.</i>	6.3	4.1	4.1	1.8	<i>s.l.d.</i>	5.7	1.8	2.2
Ta	4.4	5.6	1.4	3.0	<i>s.l.d.</i>	1.1	0.8	1.3	1.4	<i>s.l.d.</i>	1.0	0.5	0.5
Pb	0.10	0.09	0.15	0.65	<i>s.l.d.</i>	0.68	1.05	0.53	0.27	<i>s.l.d.</i>	0.33	0.58	0.37
Sr	4.7	5.7	2.9	3.6	<i>s.l.d.</i>	11.3	13.9	10.5	18.8	20.8	9.2	10.7	9.7
Zr	9115	9279	5309	5510	<i>s.l.d.</i>	8368	9238	8120	7707	7696	6662	7121	7031
Hf	402	394	206	216	<i>s.l.d.</i>	291	318	289	271	262	243	243	237
Ti	7018	7166	8863	10307	<i>s.l.d.</i>	4546	3715	5317	4961	4287	4365	4148	3965
Sn	1591	1758	1563	900	<i>s.l.d.</i>	627	592	584	627	560	602	607	554
Li	221	108	194	253	<i>s.l.d.</i>	196	194	149	189	174	164	205	224
Y	22	21	14	13	<i>s.l.d.</i>	60	83	66	38	125	37	57	50
Sc	19	19	14	13	<i>s.l.d.</i>	19	20	18	17	17	16	16	16
V	0.1	0.1	3.5	3.4	<i>s.l.d.</i>	1.1	1.0	1.1	1.5	1.5	11.2	1.1	1.0
Co	0.2	0.3	1.4	0.7	<i>s.l.d.</i>	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	1.4	0.2	0.2
Zn	308	302	444	375	<i>s.l.d.</i>	184	251	270	227	261	366	187	203

*s.l.d.* : sous la limite de détection

## Éléments en trace analysés par LA-ICP-MS dans les clinopyroxènes des roches sursaturées

Éléments en trace analysés par LA-ICP-MS dans les clinopyroxènes des roches sursaturées

Ech.	AM108B	EU02	EU02	EU02	EU02	EU02
Analyse	CpxC3-3	Aeg2C4-1	Aeg2C4-2	Aeg2C4-3	Aeg2C7-1	Aeg2C7-2
La	36.9	4.0	1.7	2.3	2.8	4.2
Ce	113.8	7.3	5.2	6.1	8.0	9.1
Pr	18.5	0.9	0.8	1.0	1.3	1.3
Nd	87.7	3.3	3.4	3.8	5.6	5.3
Sm	19.2	0.5	0.6	0.6	1.0	0.9
Eu	0.53	<i>s.l.d.</i>	0.01	0.02	0.02	0.02
Gd	15.8	0.5	0.5	0.5	0.9	0.9
Tb	2.31	0.04	0.04	0.06	0.09	0.10
Dy	11.5	0.2	0.2	0.3	0.5	0.4
Ho	2.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Er	6.6	0.5	0.5	0.6	0.9	0.7
Tm	1.3	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2
Yb	14.9	2.4	2.7	3.6	4.5	3.4
Lu	3.3	0.7	0.8	0.9	1.1	0.9
Rb	<i>s.l.d.</i>	10.1	54.9	0.3	<i>s.l.d.</i>	8.0
Ba	<i>s.l.d.</i>	0.41	0.54	0.14	<i>s.l.d.</i>	0.17
Th	0.066	0.082	0.036	0.224	0.054	0.025
U	0.008	0.614	0.282	1.553	0.775	0.248
Nb	1.5	11.1	1.9	3.7	2.3	2.2
Ta	0.5	0.2	0.4	0.4	1.4	0.7
Pb	0.33	0.07	0.04	0.10	0.07	0.03
Sr	10.3	1.3	1.2	1.6	1.3	1.6
Zr	6857	737	896	1005	2247	1153
Hf	234	24	31	35	92	43
Ti	4359	5589	6728	6593	6270	5785
Sn	573	610	740	772	1189	773
Li	197	698	25	26	22	26
Y	42	3	2	3	4	3
Sc	16	23	17	22	15	20
V	1.7	116.6	91.8	107.5	72.7	94.0
Co	0.3	8.2	4.1	5.0	1.3	3.1
Zn	222	824	355	425	268	326

*s.l.d.* : sous la limite de détection

Ech. Analyse	R10	R10	R10	R10	R10	R10	R10	R10	R10	R10	R10	R10	R10	R10	R10	R10	R10	R10
	AegC1-1	AegC1-2	AegC1-3	AegC1-4	AegC2-1	AegC2-2	AegC2-3	AegC4-1	AegC4-2	AegC4-3	AegC4-4	AegC3-1	AegC3-2	AegC3-3				
La	8.5	13.6	11.5	9.3	9.2	7.6	9.5	15.5	16.3	10.2	13.4	9.5	12.5	10.1				
Ce	26.7	42.4	36.4	29.4	29.2	26.0	31.8	47.8	51.1	33.0	43.9	29.4	33.9	27.2				
Pr	4.4	7.2	6.2	5.0	4.7	4.4	5.3	7.5	8.0	5.5	6.9	4.8	5.0	4.0				
Nd	19.4	33.0	28.7	23.1	21.0	19.2	23.3	32.9	34.4	25.0	30.6	21.1	20.5	16.7				
Sm	4.1	7.0	6.5	5.0	4.7	4.5	5.3	7.1	7.1	5.1	6.8	4.5	4.1	3.4				
Eu	0.11	0.14	0.12	0.11	0.12	0.09	0.14	0.16	0.17	0.11	0.14	0.08	0.10	0.07				
Gd	4.2	7.0	6.5	5.2	5.1	4.9	5.9	4.9	4.8	3.6	4.8	3.1	3.1	2.7				
Tb	0.56	0.88	0.86	0.67	0.66	0.61	0.72	0.86	0.87	0.61	0.83	0.50	0.48	0.44				
Dy	3.3	4.3	4.2	3.7	3.4	3.1	3.6	5.2	5.4	3.4	4.9	2.9	2.9	2.8				
Ho	0.7	0.9	0.9	0.8	0.7	0.7	0.8	1.1	1.2	0.7	1.1	0.7	0.6	0.7				
Er	3.2	3.8	3.5	3.3	3.0	2.7	3.1	4.4	4.5	2.9	4.1	3.4	2.8	3.4				
Tm	0.8	1.0	1.0	0.9	0.8	0.7	0.8	1.1	1.1	0.8	1.1	1.0	0.8	1.0				
Yb	9.9	13.4	12.4	11.2	9.6	9.0	10.0	13.4	12.6	10.1	12.5	13.1	9.4	14.4				
Lu	2.3	3.1	2.9	2.6	2.1	2.0	2.1	3.3	3.0	2.6	2.9	3.0	2.2	3.5				
Rb	0.0	s.l.d.	0.1	0.3	5.3	s.l.d.	s.l.d.	0.1	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	0.1	0.5	1.3				
Ba	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	0.08	0.06				
Th	0.369	0.044	0.217	0.544	0.644	0.003	0.270	0.238	0.155	0.001	0.004	0.076	0.467	0.401				
U	0.014	0.002	0.013	0.058	0.070	0.002	0.003	s.l.d.	0.003	0.002	0.001	0.024	0.024	0.027				
Nb	6.5	2.7	3.4	5.1	16.9	1.4	8.9	2.4	15.2	0.7	1.3	12.0	6.5	11.2				
Ta	0.2	0.4	0.5	0.5	2.3	0.4	0.4	0.2	0.4	0.3	0.2	5.7	1.1	1.6				
Pb	1.39	0.12	0.47	1.73	0.29	0.19	0.24	0.32	0.45	0.04	0.22	0.14	1.98	2.07				
Sr	1.0	0.2	0.2	0.4	1.6	0.7	1.8	1.1	1.3	0.2	1.1	0.7	1.0	1.4				
Zr	2275	9491	8848	6864	3944	3808	3501	3552	3492	7676	3228	4066	3455	5382				
Hf	62	319	286	177	97	89	85	86	78	286	78	48	75	94				
Ti	1870	1200	1248	1549	2657	2191	2863	3222	3611	1796	3331	5327	2490	3364				
Sn	43	140	140	108	37	39	40	26	22	105	26	32	43	28				
Li	48	53	53	60	94	56	54	43	44	51	47	52	48	48				
Y	15	18	18	16	14	13	15	21	21	14	19	13	14	15				
Sc	9	19	18	16	11	10	10	13	10	18	12	10	12	16				
V	1.3	0.3	0.3	0.5	2.9	0.4	2.0	1.7	1.2	2.1	1.8	1.5	2.4	1.8				
Co	2.1	0.7	0.8	1.1	2.4	2.7	2.5	2.3	2.6	0.3	2.3	0.9	1.7	2.0				
Zn	318	134	153	159	257	258	293	288	329	71	291	137	246	281				
s.l.d. : sous la limite de détection																		

---

s.l.d. : sous la limite de détection

## Éléments en trace analysés par LA-ICP-MS dans les clinopyroxènes des roches sous-saturées



Éléments en trace analysés par LA-ICP-MS dans les clinopyroxènes des roches sous-saturées

Ech. Analyse	R10 AegC3-4	R9 CpxC2-3
La	13.0	166.8
Ce	33.5	410.3
Pr	4.9	51.5
Nd	20.2	186.5
Sm	4.1	34.2
Eu	0.08	1.31
Gd	3.2	38.3
Tb	0.50	4.46
Dy	3.0	24.2
Ho	0.7	5.1
Er	2.8	17.4
Tm	0.8	3.4
Yb	9.4	33.7
Lu	2.4	6.3
Rb	5.2	12.2
Ba	0.26	9.24
Th	2.877	10.758
U	0.094	2.913
Nb	10.7	77.6
Ta	1.0	5.0
Pb	0.95	4.66
Sr	1.5	49.7
Zr	3198	5493
Hf	73	154
Ti	2414	1535
Sn	36	34
Li	46	69
Y	14	133
Sc	12	38
V	3.6	17.3
Co	1.9	7.8
Zn	258	418

s.l.d. : sous la limite de détection

Ech. Analyse	AM114		AM114		AM114		AM114		AM39		AM39		AM39		AM39		AM39		AM39		AM39	
	Zrn2	Zrn3	Zrn4	Zrn5	Zrn6	Zrn7	AM114	ZrnC1-1	ZrnC1-2	ZrnC1-3	ZrnC1-4	ZrnC4-1	ZrnC4-2	ZrnC4-3	ZrnC4-4	ZrnC4-5	ZrnC4-6	ZrnC4-7	ZrnC4-8	ZrnC4-9	ZrnC4-10	
La	197	6	308	126	212	4	632	2986	23	60	74	60	3645	3175	40	27	17	15				
Ce	726	950	2698	337	2410																	
Pr	99	54	323	42	214	27	298	160	235	298	275	194	177	138	135							
Nd	345	679	1367	149	1216	392	1532	1874	2439	2523	1936	1611	1560	712								
Sm	83	355	244	38	491	474	569	436	668	794	644	565	715									
Eu	2.7	9.3	6.7	1.0	16.1	18.3	14.4	8.6	14.3	16.5	15.2	14.0	16.2	16.1								
Gd	90	181	225	43	436	578	444	197	308	390	414	393	373	371								
Tb	21	43	42	12	101	148	84	26	38	57	65	55	55									
Dy	149	243	279	102	607	866	555	149	188	318	350	314	319									
Ho	35	46	60	27	106	143	114	36	41	60	62	63	62	63								
Er	126	142	203	104	279	324	347	141	158	177	179	194	195									
Tm	25	26	39	22	43	41	61	31	35	31	33	38	38									
Yb	224	204	353	212	331	273	471	256	286	257	281	278	334	335								
Lu	20	18	29	18	22	17	42	52.5	0.2	0.3	6.6	6.5	1.3	0.3								
Rb	0.8	s.l.d.	0.3	s.l.d.	0.5	0.4	52.5	1	s.l.d.	0	0	s.l.d.	0	s.l.d.								
Ba	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	1	1	1	0	0	0	0	0								
Sr	0.2	0.2	0.4	0.2	0.3	0.2	0.8	0.8	0.3	0.4	0.3	0.5	0.4	0.3								
Pb	1	0	4	1	8	1	7	2	4	4	15	3	8	3								
Th	502	135	1852	503	4349	315	2021	1022	1371	1210	1485	1333	1386									
U	1446	498	3021	1487	3094	897	2614	1917	2673	2267	2381	2512	2796	2897								
Y	968	1037	1672	759	2883	2696	3106	1171	1318	1731	1891	1791	1795	1854								
Zn	3.5	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	1.6	1.4	7.2	1.0	1.2	3.5	8.3	1.0	2.9	1.0								
Sc	1056	1088	990	1078	1039	1051	1164	1271	1249	1257	1076	1093	1115	1118								
Hf	9472	10511	8689	9606	8275	9339	9587	11363	11158	11055	9083	9782	8589	8628								
Sn	126	20	247	162	159	33	39	36	52	28	26	30	21	20								
Nb	594	69	953	612	1046	135	329	261	389	405	361	347	362	343								
Ta	290	24	838	480	1126	121	71	73	139	126	87	88	70	66								
Ti	4946	4876	4121	4234	4033	3957	4940	5359	5296	5435	4519	4545	4665	4620								
Li	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	4.06	5.46	s.l.d.	s.l.d.	0.50	s.l.d.							
Mn	45	s.l.d.	34	46	14	s.l.d.	1	0	1	10	12	s.l.d.	1	s.l.d.								
P	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.								

s.l.d. : sous la limite de détection ; n.a. : non analysé

## Éléments en trace analysés par LA-ICP-MS dans les zircons

Ech.	AM39	AM46	AM46	AM46	AM46	AM46	AM46	AM46	AM46	AM46	AMJ12	AMJ12	AMJ12	AMJ12
Analyse	ZrnC4-5	Zrn-1	Zrn-2	Zrn-3	Zrn-4	Zrn-5	Zrn-6	Zrn-7	Zrn-8	Zrn-9	Zrn-1	Zrn-2	Zrn-3	Zrn-4
La	13	18	120	18	464	338	121	73	31	89	437	439	447	582
Ce	2031	210	1446	133	3227	1564	3047	1699	508	2016	620	844	615	985
Pr	120	32	163	27	348	173	269	157	62	173	59	77	57	82
Nd	1443	130	542	104	913	353	1383	723	285	730	190	242	177	221
Sm	715	15	47	12	58	22	136	78	36	67	28	49	38	25
Eu	17.2	0.3	0.8	0.3	0.9	0.4	2.0	1.4	0.8	1.1	5.4	4.7	4.7	4.0
Gd	396	16	42	14	55	37	64	50	30	42	21	61	57	23
Tb	59	4	9	4	9	9	9	9	6	7	3	13	14	4
Dy	337	37	78	34	76	94	71	75	55	62	18	99	118	32
Ho	68	12	21	11	22	30	20	22	16	19	4	24	32	8
Er	217	48	80	44	86	119	79	87	68	79	12	87	118	30
Tm	44	10	15	9	15	22	15	17	14	15	2	15	21	5
Yb	403	83	122	75	122	174	119	133	110	120	18	118	168	44
Lu	37	12	15	11	18	25	17	20	17	18	2	16	24	6
Rb	0.4	0.0	0.1	1.3	0.8	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	6.4	5.9	4.5	8.0
Ba	<i>s.l.d.</i>	1	5	0	11	5	10	6	2	7	46	48	45	50
Sr	0.4	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	17.5	20.2	17.1	20.1
Pb	3	0	1	1	2	2	2	2	1	2	12	13	12	13
Th	1040	158	428	103	866	1142	1205	1015	333	1139	300	1005	911	599
U	2080	693	1477	631	1882	2387	2141	2124	1699	2471	1241	1976	1970	1751
Y	1988	317	571	302	612	755	567	608	463	523	144	810	986	260
Zn	0.9	0.6	0.7	1.8	1.4	0.8	0.8	0.7	0.6	0.5	9.3	10.7	7.9	9.7
Sc	1112	1138	1154	1129	1201	1209	1180	1215	1192	1198	944	940	949	944
Hf	8323	11576	11602	11278	12226	11974	11063	10845	12517	10761	11385	11608	11310	11405
Sn	13	3	17	2	60	68	23	15	7	20	298	305	276	294
Nb	235	45	193	49	314	239	249	190	146	206	1236	1351	1252	1444
Ta	40	27	113	26	112	117	57	46	63	44	632	421	382	479
Ti	4665	3	17	5	51	43	26	19	8	22	191	219	190	203
Li	<i>s.l.d.</i>	0.10	0.28	1.79	1.17	0.35	0.53	0.29	0.25	0.43	80.69	69.75	34.30	50.73
Mn	<i>s.l.d.</i>	5	6	10	11	20	5	7	14	7	293	273	252	292
P	<i>n.a.</i>	118	67	144	31	44	43	77	89	36	28	25	27	19

s.l.d. : sous la limite de détection ; n.a. : non analysé

## Éléments en trace analysés par LA-ICP-MS dans les zircons

Ech.	AMJ12	AMJ12	AMJ12	AM50B	AM50B	AM50B
Analyse	Zrn-5	Zrn-6	Zrn-7	ZrnC2-1	ZrnC2-2	ZrnC2-3
La	636	204	213	966	927	2484
Ce	1015	445	536	846	1217	2544
Pr	97	46	55	77	102	184
Nd	335	158	187	174	249	346
Sm	54	26	29	32	36	42
Eu	4.8	4.5	4.6	2.0	2.0	2.0
Gd	50	24	29	52	41	53
Tb	10	5	7	14	10	13
Dy	87	41	56	140	96	126
Ho	25	11	16	41	27	35
Er	94	40	63	161	107	142
Tm	18	8	12	29	19	27
Yb	144	62	100	222	148	207
Lu	21	9	14	31	21	29
Rb	14.7	6.6	6.4	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>
Ba	62	41	43	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>
Sr	32.7	16.7	16.7	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>
Pb	21	14	18	19	22	31
Th	1203	625	871	1538	767	957
U	2159	1698	1776	2836	1807	2459
Y	742	350	492	1325	815	1326
Zn	22.9	8.5	12.4	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>
Sc	949	946	916	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>
Hf	11302	10896	10866	13000	13000	13000
Sn	379	328	301	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>
Nb	1568	800	768	2615	2844	2710
Ta	562	485	461	510	552	576
Ti	260	176	165	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>
Li	75.29	32.86	30.93	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>
Mn	360	202	203	1666	2146	1918
P	21.89	13.92	20.68	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>

s.l.d. : sous la limite de détection ; n.a. : non analysé

Éléments en trace analysés par LA-ICP-MS dans les zircons

## Éléments en trace analysés par LA-ICP-MS dans les endialytes

Ech.	AM114B	AM114B	AM114B	AM114B	AM114B	AM114A	AM114A	AM114A	AM114A	AM114A	AM114A	AM114A	AM114A
Analyse	End-1	End-2	End-3	End-4	End-5	End-1	End-2	End-3	End-4	End-5	End-6	End-7	End-8
La	13557	12679	12895	12313	12175	13880	13819	13262	13316	11600	13032	12420	13737
Ce	25725	23801	24943	24058	22716	26249	27531	25361	25812	23588	25062	24925	28228
Pr	2726	2572	2732	2566	2415	2682	2854	2647	2802	2527	2691	2622	3117
Nd	9669	9251	10006	9365	8792	9297	10158	9635	10284	9038	9555	9435	11625
Sm	2467	2421	2721	2475	2277	2432	2778	2604	2837	2501	2564	2624	3438
Eu	82	80	90	86	77	80	91	85	92	80	80	86	109
Gd	3180	3162	3609	3264	3090	3185	3578	3343	3568	3117	3119	3265	4470
Tb	707	712	783	715	676	705	803	739	783	674	671	713	971
Dy	5135	5451	5737	5338	5238	5369	6125	5724	5713	5106	5009	5287	7103
Ho	1174	1321	1295	1213	1241	1251	1401	1308	1291	1154	1112	1167	1543
Er	3713	4438	4127	3874	4213	4083	4381	4292	4108	3657	3545	3669	4705
Tm	539	677	607	566	640	601	636	644	600	534	517	546	666
Yb	3263	4343	3801	3481	4147	3952	4103	4316	3897	3481	3352	3561	4239
Lu	394	559	497	426	526	475	502	523	464	406	396	429	491
Rb	203	371	321	295	340	441	501	397	429	357	294	448	568
Ba	55	65	66	66	63	68	86	88	77	72	77	78	97
Th	144	168	134	127	164	104	129	107	124	120	121	119	202
U	6.0	11.5	8.0	7.5	17.1	5.0	4.7	5.0	20.4	11.0	7.0	25.7	28.4
Nb	22030	17400	16925	17237	17111	21201	17531	16152	16734	15118	17655	16302	13731
Ta	2598	2268	2123	1838	2189	2469	2399	2106	2034	1733	2092	1978	2012
Pb	3040	2860	2790	2765	2906	3563	4652	2898	3329	3327	3943	3323	4929
Sr	1119	1115	1164	1075	1054	1186	1285	1127	1145	1028	1096	1156	1428
Zr	81456	84238	87962	83544	80535	84760	82884	82798	85622	74098	74654	78877	80365
Hf	2724	2208	2234	2074	2084	2346	2289	2276	2284	1969	2021	2089	1955
Ti	1914	3485	3334	2486	3389	3870	4931	5672	4096	5145	5595	6253	10459
Sn	329	438	438	345	430	362	368	283	339	297	319	375	421
Li	13	12	16	19	15	12	40	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	55
Y	28436	31872	31526	29646	29089	29300	31537	30009	28779	25499	25478	26364	33810
Sc	205	208	221	213	202	224	219	209	211	184	194	192	208
V	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.
Co	1.4	0.7	1.4	1.1	1.1	1.6	3.2	2.6	1.8	4.5	s.l.d.	s.l.d.	2.8
Zn	935	868	852	808	776	808	676	764	826	921	1037	710	529

s.l.d. : sous la limite de détection

Ech. Analyse	AM114A		EU02		EU02		EU02		EU02		EU02	
	Eud-9		Eud1C1-1	Eud1C1-2	Eud1C2-1	Eud1C2-2	Eud1C2-3	Eud1C3-1				
La	12383		10046	10445	8310	9005	9817	12490				
Ce	25163		18926	19497	18193	17240	18757	20033				
Pr	2605		2379	2436	2230	2013	2211	1931				
Nd	9327		9743	9913	8722	8149	8910	6078				
Sm	2448		2420	2414	2052	2152	2248	1219				
Eu	81		67	63	61	56	61	40				
Gd	3078		2460	2492	2088	2153	2285	1469				
Tb	670		444	462	354	404	425	227				
Dy	5030		2779	2931	2159	2547	2693	1442				
Ho	1141		552	591	426	496	543	286				
Er	3704		1582	1705	1199	1395	1558	843				
Tm	562		228	249	174	196	229	126				
Yb	3872		1437	1566	1095	1231	1441	812				
Lu	472		149	165	113	123	148	82				
Rb	243		122	117	521	116	108	118				
Ba	62		439	440	398	435	449	442				
Th	86		37	51	38	70	37	18				
U	9.3		244.0	273.3	344.0	534.7	250.6	1244.2				
Nb	17927		9844	9773	10893	13516	10055	9479				
Ta	2439		2567	2646	2185	1847	1970	552				
Pb	3107		401	418	367	435	445	419				
Sr	1057		496	501	406	430	481	469				
Zr	74144		98903	101124	75544	80410	86205	88390				
Hf	2126		2025	2082	1379	1286	1681	1430				
Ti	8941		2025	2244	2156	2368	2041	2563				
Sn	310		604	629	974	998	693	1607				
Li	s.l.d.		11	6	9	5	4	8				
Y	24495		14079	14644	11499	13097	13462	11342				
Sc	185		193	196	145	152	167	175				
V	s.l.d.		s.l.d.	0.5	s.l.d.	s.l.d.	s.l.d.	0.5				
Co	s.l.d.		1.8	2.3	1.6	s.l.d.	1.5	1.4				
Zn	809		385	403	353	427	415	401				

s.l.d. : sous la limite de détection

## Éléments en trace analysés par LA-ICP-MS dans les eudialytes